N° d'ordre : 131

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON
pour obtenir le
TITRE de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de LYON
(Mention Sciences)

par

Bernard COCHET-MUCHY
Ingénieur E. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'évolution des transformations d'ordre supérieur dans les solutions solides et les sels doubles

DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 3 Avril 1952
devant la Commission d'examen

JURY MM. M. PRETTRE Président
R. PARIS
J. COLONGE } Membres du Jury

1952

N° d'ordre : 131.

THESES

présentées

A LA FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir le

TITRE de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de LYON

(Mention Sciences)

par

Bernard COCHET - MUCHY

Ingénieur E.C.I.L.

PREMIERE THESE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION DES TRANSFORMATIONS D'ORDRE SUPERIEUR DANS LES SOLUTIONS SOLIDES ET LES SELS DOUBLES.

DEUXIEME THESE.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 3 Avril 1952 devant la Commission d'examen :

M.M. M. PRETTRE — Président

R. PARIS, J. COLONGE — Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER,

MM. SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN,

Assesseur.

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
DOUIN, Botanique.
DEJARDIN, Physique
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique expérimentale.
EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.
THORAL, Géologie.
DOEUVRE, Chimie organique.
CORDIER, Physiologie
PRETTRE, Chimie industrielle.
KÜHNER, Botanique.
COURTY, Chimie-Physique.
MALECOT, Mécanique rationnelle.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie.
BERNARD, Physique.
VIRET, Géologie.
COLONGE, Chimie.

UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
LEUDIER;

MM. SIEZ
PROMAYSOT
LOCQUIN
De LAMONTENEUD

Doyen

M. DOUIN;

Assesseur.

M. CYRAUD; Calcul différentiel et intégral.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
DOUIN, Botanique.
DUMARDIN, Physique.
GOLLAUD, Géologie.
THIBAUD, Physique expérimentale.
MIRAUD, Calcul différentiel et intégral.
THORAL, Géologie.
DOSUVEZ, Chimie organique.
CONDIER, Physiologie.
PESTIRE, Chimie industrielle.
[illegible], Botanique.
COUPTY, Chimie-Physique.
MALECOT, Mécanique rationnelle.
PARIS, Chimie minérale.
AUBERTIN, Chimie.
BERNARD, Physique.
VIRET, Géologie.
COLOMBE, Chimie.

Maître de Conférences honoraire.

M. MOURIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences et chargés de Cours.

M.M. MEUNIER, P., Chimie biologique.
GILLES, Botanique.
JANIN, Physique.
MOUSSA, Physique.
NIGON, Zoologie.

Mme CHAIX, Chimie physiolog.
MM. MENTZER, Chimie biolog.
WAUTIER, Zoologie.
BRACONNIER, Mathématiq.
CUEILLERON, Chimie.

Chargés de Cours complémentaires.

M.M. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure.
PIERRON, Chimie.
GARRIGUES, Botanique.
Mme FIASSON, Zoologie.
M.M. GAUTHIER, H., Géologie.
MESNARD, Physique.
PENNANEAC'H, Mathématiques.
GAUTHIER, J., Chimie.
STRIFFLING, Météorologie.
PELLETIER, Géologie.
MAZENOT, Géologie.
MURET, Botanique.
FIASSON, Zoologie.
TRANCHAT, Physique.

Secrétaire.

M. ROUX.

A mon Maître

Monsieur René PÂRIS

Professeur à la Faculté des Sciences

de L Y O N.

---=o=---

A mes PARENTS.

A ma FEMME.

INTRODUCTION.

----=o=---

Depuis de nombreuses années les transformations allotropiques des solides cristallisés ont fait l'objet d'une quantité considérable de travaux ; mais au fur et à mesure que l'on étudiait ces cristaux dans un domaine de température plus étendu, on constatait qu'ils pouvaient subir, outre ces brusques variations de phases à des températures déterminées, d'autres transitions plus discrètes, souvent plus ou moins étalées, généralement exemptes de modification importante du réseau cristallin, mais néanmoins marquées par des anomalies très nettes de certaines propriétés, comme la chaleur spécifique ou le coefficient de dilatation. Il a donc fallu, depuis une vingtaine d'années environ distinguer différents ordres de transformations : en première approximation on a attribué le premier ordre aux transformations allotropiques caractérisées par un changement de phase et une chaleur latente, et le second ordre aux transitions qui s'effectuent sans chaleur latente et généralement sans changement de phase.

Parallèlement aux recherches expérimentales qui mettaient en oeuvre diverses techniques pour étudier les caractéristiques de ces transformations, se développaient les théories susceptibles d'en interpréter le mécanisme. Après quelques tentatives infructueuses pour essayer d'englober l'ensemble des transformations du corps pur dans une théorie générale, on a finalement jugé plus sage de considérer que la diversité même des transformations implique différents mécanismes et que plusieurs théories peuvent être vraisemblables, chacune s'adaptant plus particulièrement à un type déterminé de transformation.

Ces théories demeurent malgré tout un sujet fort intéressant de controverse et leurs auteurs sont les premiers à reconnaître qu'il leur manque encore beaucoup de données expérimentales pour asseoir leurs calculs. Les renseignements accumulés sur les transitions d'ordre supérieur, en particulier, sont déjà nombreux dans le domaine des corps purs, mais on ne possède jusqu'à présent que des données très fragmentaires sur les solides mixtes. Nous avons donc pensé qu'une étude de ces transitions dans les solutions solides et les sels doubles pourrait apporter quelques renseignements utiles sur le mécanisme de ces transformations et peut-être aider à départager certaines opinions contradictoires à leur sujet.

.../...

Nous avons choisi, pour étudier ces phénomènes, des cristaux contenant des ions ammonium car les sels d'ammonium sont bien connus pour la netteté de leurs transitions d'ordre supérieur et celles-ci, d'autre part, se produisent dans un domaine de température très accessible.

Après avoir rappelé, dans un premier Chapitre, les caractéristiques générales des transformations ainsi que les principes de leur classification thermodynamique, nous avons décrit dans les deux chapitres suivants, les techniques et l'appareillage que nous avons utilisés pour réaliser, dans quelques cas, l'étude dilatométrique mais beaucoup plus généralement l'analyse thermique différentielle de nos substances. Cette dernière méthode nous est, en effet, apparue plus commode à appliquer et probablement d'une sensibilité meilleure que la première.

Après avoir retrouvé, sauf dans le cas du nitrate d'ammonium, les transformations signalées pour sels purs, nous avons étudié, dans les chapitres IV, V et VI, trois types de solutions solides :

1) le système NH_4Cl - NH_4Br qui donne lieu à une série continue de cristaux mixtes sans lacune de miscibilité et dont chacun des constituants de base présente une transition d'ordre supérieur;

2) le système NH_4 I - K I dont la miscibilité est également complète à l'état solide mais dont un seul constituant de base, NH_4 I présente une transformation du second ordre;

3) le système $(NH_4)_2 SO_4$ - $NH_4 NO_3$ dont le domaine de miscibilité à l'état solide est limité aux mélanges riches en nitrate. Ce cas pouvait être considéré à priori comme intermédiaire entre les deux précédents puisqu'il s'agit de deux sels d'ammonium dont un seul présente une transformation. Pour ces trois types de solutions solides, les points de transformation furent recherchés en fonction de la composition dans tout le domaine de miscibilité et concurremment furent exécutés des diagrammes de poudre aux rayons X.

Notre étude expérimentale se termine par un septième chapitre consacré à l'examen des sels doubles, c'est-à-dire de composés mixtes bien définis obtenus à partir du sulfate d'ammonium : l'un de ces sels doubles ne comporte que le cation NH_4, c'est celui correspondant à la formule $2\ NH_4NO_3$, $(NH_4)_2\ SO_4$, l'autre contient des cations NH_4 et des cations Na, c'est : $(NH_4)_2\ SO_4$, $Na_2\ SO_4$, $4\ H_2O$ dont nous avons examiné également le produit de déshydratation.

.../...

En possession des résultats de telles observations, il était tout naturel d'essayer d'en donner une interprétation à la lumière des théories existantes. C'est ce que nous nous sommes efforcé de faire dans un huitième et dernier chapitre qui n'a pas la prétention d'être une véritable étude théorique, mais simplement l'exposé de quelques réflexions pouvant servir de point de départ à des développements plus complets

Notre contribution revêt donc un caractère strictement expérimental sur lequel nous tenons à insister. Elle apporte des renseignements nouveaux, obtenus au moyen de techniques classiques, dans le domaine encore peu étudié des solutions solides et des sels doubles. Les explications que nous donnons de ces faits pourront paraître simplistes et ne pas satisfaire les théoriciens ; désireux avant tout de ne pas nous aventurer sur un terrain qui n'est pas le nôtre, nous leur laissons très volontiers la parole en espérant que notre travail expérimental, encore bien incomplet et susceptible d'être étendu avec profit à bien d'autres cas, leur sera de quelque utilité.

Nos recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYON, sous la direction bienveillante de Monsieur le Professeur René PÂRIS. Nous sommes heureux, à cette occasion, de pouvoir exprimer notre profonde reconnaissance à notre Maître, qui a guidé avec toute sa compétence et toute sa foi, nos premiers pas dans la recherche.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour le soutien matériel qu'il nous a apporté pendant les trois années 1948 à 1951, et sans lequel ce travail n'aurait pas pu être effectué.

Notre gratitude va de même à Monsieur le Professeur Marcel PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre Jury, ainsi qu'à Monsieur le Professeur Jean COLONGE.

Nous remercions enfin tous ceux qui nous ont aidé au cours de notre travail.

.../...

CHAPITRE I.

---=o=---

GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS DU CORPS PUR.

Les propriétés physiques d'un corps pur se modifient lorsqu'on fait, par exemple, croître la température à pression constante ; dans certains domaines de température, cette variation est très régulière, et caractérise une succession continue d'états infiniment voisins pour le corps ; dès qu'il se produit une modification affectant la structure, brusque ou progressive, il y a variation anormale des propriétés physiques pour une température déterminée ou une zône assez étroite de température et ce phénomène caractérise dans son sens le plus général, une transformation du corps pur. En raison de la variété de ces transformations, se traduisant par des types différenciés d'anomalies observés sur les courbes de variation des propriétés, il est apparu nécessaire de les classer et l'on doit en particulier à EHRENFEST (1) un principe de classification thermodynamique très général, distinguant différents ordres de transformation. Nous réservant de revenir au chapitre VIII, sur les théories proposées pour interpréter le mécanisme plus intime de ces transformations, nous n'examinerons dans ce premier chapitre, que les caractéristiques thermodynamiques des divers ordres de transformation et les principales méthodes d'investigation pouvant servir à les étudier.

A. - CLASSIFICATION DES TRANSFORMATIONS SUIVANT EHRENFEST.

L'équation d'état d'un corps pur existant sous une phase unique de température (absolue) T et de pression p uniformes s'écrit $f(p, V, T) = 0$ V désignant le volume de l'unité de masse choisie, par exemple, la masse moléculaire. Ainsi, une propriété telle que le volume moléculaire V n'est fonction que de deux variables indépendantes, la pression p et la température T par exemple.

D'autre part, l'énergie libre molaire (ou potentiel thermodynamique à pression constante)

$$F = U - T S + p V$$

où U et S désignent respectivement l'énergie interne et l'entropie molaires, a pour dérivées premières :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = - S \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = V$$

.../...

et pour dérivées secondes :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{Cp}{T}$$

Cp étant la capacité calorifique molaire à pression constante.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad \alpha = \frac{I}{V_o}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Coefficient de dilatation cubique.

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial p^2} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \chi V \quad \chi = -\frac{I}{V_o}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Coefficient de compressibilité isotherme.

V_o désignant le volume moléculaire à pression et température standards.

On démontre facilement d'autre part, que la fonction F est représentée, en fonction de T et de p, par une surface concave vers le bas dont la section par un plan isotherme est une courbe de pente

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = V$$

positive et décroissante avec la pression et dont la section isobare est une courbe de pente $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S$ négative et croissante (en valeur absolue) avec la température.

1) <u>Transformations du premier ordre</u>.

Si deux phases distinctes A et B d'un corps pur sont en équilibre, l'univariance du système implique une relation entre la température T et la pression p ; par suite, à une pression donnée, cet équilibre ne peut être observé qu'à une température déterminée. Les points de fusion, d'ébullition, de sublimation, de transformation allotropique (réversible), à pression constante offrent des exemples classiques de telles températures d'équilibre et le passage d'une phase à l'autre, à cette température fixe, qu'on a appelé longtemps, de façon peu précise, un changement d'état, est qualifié par EHRENFEST de <u>transformation du premier ordre.</u>

A chaque phase du corps pur, correspond, dans son domaine d'existence, une surface représentative de l'énergie libre molaire F (p, T) et la condition d'équilibre entre les deux phases A et B étant l'égalité des potentiels thermodynamiques $F_A = F_B$, on voit que la courbe d'intersection des deux surfaces représente la courbe d'équilibre. Tout plan correspondant à une pression constante, par exemple p_1, coupe les deux

.../...

surfaces suivant deux courbes se rencontrant en un point K figurant l'équilibre et caractérisé par une température T_1 ; en ce point, les tangentes à chacune des courbes ayant des pentes différentes, il en résulte une <u>discontinuité de l'entropie</u> quand on passe d'une phase à l'autre :

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial T}\right)_p = - S_A \left(\frac{\partial F_B}{\partial T}\right)_p = - S_B \quad \text{d'où} \quad S_B - S_A = \frac{\partial F_A}{\partial T} - \frac{\partial F_B}{\partial T}$$

Et par suite cette transformation du premier ordre implique une <u>chaleur latente de transformation</u> :

$$L_{AB} = T_I \left(S_B - S_A\right) = T_I \left(\frac{\partial F_A}{\partial T} - \frac{\partial F_B}{\partial T}\right)$$

Si nous coupons maintenant les deux surfaces d'énergie libre par un plan correspondant à une température constante T_2, les deux courbes obtenues se rencontrent en un point d'équilibre M caractérisé par une pression p_2 ; la pente différente des tangentes à chacune des courbes entraîne une <u>discontinuité du volume molaire</u> quand on passe d'une phase à l'autre :

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial p}\right)_T = V_A \left(\frac{\partial F_B}{\partial p}\right)_T = V_B \quad \text{d'où} \quad V_B - V_A = \frac{\partial F_B}{\partial p} - \frac{\partial F_A}{\partial p}$$

Cette discontinuité des dérivées premières de la fonction F entraîne évidemment la discontinuité des dérivées secondes au point de transformation, donc de Cp, α et χ, d'après les équations écrites plus haut.

En résumé, on retiendra qu'une transformation du premier ordre pourra être caractérisée par la continuité, au point de transformation, de l'énergie libre et la discontinuité de toutes ses dérivées partielles par rapport à T et p, c'est-à-dire de l'entropie, du volume, de la capacité calorifique et des coefficients de dilatation et de compressibilité.

2) <u>Transformations du deuxième ordre</u>.

Si nous supposons que la surface représentative de l'énergie libre molaire présente une courbe singulière qui n'est plus, comme dans le cas précédent, une intersection franche de deux nappes distinctes, F_A (T.p) et F_B (T.p), mais un simple changement d'allure tel que les dérivées premières

.../...

$$\frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial p}$$

demeurent continues alors que les dérivées partielles secondes sont discontinues, il se produira, en chaque point de cette courbe singulière, un phénomène que EHRENFEST qualifie de transformation du second ordre. Pour cette dernière, les coefficients de dilatation et de compressibilité isotherme, la capacité calorifique C_p sont discontinus mais la continuité de l'entropie exclut la possibilité d'une chaleur latente de transformation.

Il est évident, qu'en restant sur le terrain purement mathématique on peut généraliser cette conception et admettre qu'une transformation d'ordre n apparaîtra en un point de la surface F (T.p) lorsque les dérivées partielles premières, secondes..... n- lièmes seront continues tandis que les dérivées n, n + 1 ... ièmes seront discontinues. Il importe cependant de remarquer qu'en réalité les phénomènes observés ne s'insèrent pas rigoureusement dans un cadre aussi rigide et aussi général. Il ne semble pas que l'on ait vraiment observé de transformation d'ordre supérieur à deux ; par contre, l'expérience montre divers types de transformations du premier et du second ordre, certaines ont un caractère de netteté qui les classe immédiatement, d'autres au contraire, sont d'une allure tellement équivoque qu'on peut hésiter même entre le premier et le second ordre.

B. - CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES TRANSFORMATIONS OBSERVEES.

MAYER et STREETER (2), puis JAFFRAY (3) se sont efforcés d'apporter quelques nuances aux schémas thermodynamiques d'EHRENFEST pour rendre compte, de façon plus précise, des phénomènes observés.

1) Les transformations présentant rigoureusement les caractères du premier ordre sont les changements de phase brusques, à température fixe sous une pression donnée ; un effet thermique toujours notable les accompagne et les discontinuités de l'entropie, du volume spécifique, de la capacité calorifique des coefficients de dilatation et de compressibilité sont importantes et facilement décelables ; au voisinage de la température de transformation ces propriétés manifestent des variations normales sans qu'on puisse prévoir que celles-ci vont subir un saut brusque. Au fur et à mesure qu'on étudie les phénomènes avec plus de soin, on acquiert cependant la conviction que ce cas simple est plus idéal que réel. Bien souvent, sinon toujours, la transformation est plus ou moins "annoncée", c'est-à-dire que la discontinuité encore nettement observable est précédée

dans un domaine de température plus ou moins étendu, d'une variation anormale des propriétés, et cette variation se manifestant dans le sens du saut caractérisant la discontinuité, il en résulte sur la courbe expérimentale un arrondi à la place d'un coude brusque. La discontinuité peut encore demeurer très nette si la transformation n'est annoncée que dans un seul sens, à l'échauffement par exemple. La discontinuité pourra s'atténuer encore plus si la transformation est annoncée dans les deux sens, c'est-à-dire à l'échauffement et au refroidissement et pourra même se réduire à un point d'inflexion à tangente verticale. Dans ce cas extrême la discontinuité des dérivées premières de F n'existe plus et la chaleur latente devient nulle, mais le fait que Cp, α , χ conservent des valeurs infinies au point d'inflexion autorise toujours à considérer cette transformation du premier ordre : JAFFRAY propose de l'appeler : transformation du premier ordre limite.

2) Les transformations du second ordre se manifestent dans un domaine de température pour se terminer brusquement à une certaine température appelée température de transition pour laquelle on observe la discontinuité de la capacité calorifique et du coefficient de dilatation ; la courbe de la capacité calorifique molaire, par exemple, en fonction de la température s'élève graduellement avec une pente croissante jusqu'à une certaine hauteur et retombe verticalement à une valeur minimum pour reprendre ensuite une variation lente et régulière. En raison de la forme d'une telle courbe, on a donné à ce phénomène le nom de tranformation λ (lambda). La continuité de l'entropie exclut la possibilité d'une chaleur latente et de telles transformations ne sont pas accompagnées, en général, de modifications importantes de la structure cristalline ; les changements de phase étant presque toujours du premier ordre, avec chaleur latente.

3) JAFFRAY (3) qualifie de "diffuses" des transformations s'apparentant à celles du deuxième ordre en ce sens qu'au moment où elles se produisent l'entropie et le volume molaire demeurent des fonctions continues de la température, qu'il n'y a donc pas non plus de chaleur latente, mais, à la différence d'une transformation λ , la capacité calorifique et le coefficient de dilatation présentent un maximum au point de transition, mais pas de discontinuité. Ce maximum ne correspond donc pas à une température de transformation précise et il vaut mieux parler d'une zône, plus ou moins étalée, où se produit cette variation rapide des propriétés, et par suite, d'une température moyenne de transformation.

.../...

On voit ainsi que l'extension de la classification d'EHRENFEST aboutit à une prévision thermodynamique de nombreuses transformations possibles pour le corps pur, et qu'on peut presque envisager de passer graduellement d'un type de courbe au suivant, d'un ordre à un autre, de sorte qu'il sera dans certains cas très difficile de distinguer deux types voisins. Ce n'est qu'en recoupant les résultats de nombreuses méthodes expérimentales différentes que l'on pourra s'assurer de la nature d'une transformation. Nous ne rappelerons que très brièvement les principales techniques utilisées ; on les trouvera exposées plus en détail dans l'article de JAFFRAY (3).

C. - METHODES D'INVESTIGATION POUR L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS.

D'après ce qui vient d'être exposé au sujet des caractères thermodynamiques des transformations, il est évident que les premières méthodes venant à l'esprit pour déceler une transformation, déterminer son ordre ou sa nature, mesurer ses caractéristiques (T_{tr}, L) et apprécier les discontinuités de V, Cp, α, χ, seront des mesures thermiques ou des études de variation de volume soit en fonction de la température (pression constante), soit en fonction de la pression (température constante).

1) Les mesures thermiques peuvent consister en une détermination calorimétrique précise mais délicate de la capacité calorifique à différentes températures. Si les mesures sont suffisamment rapprochées dans le domaine des anomalies, il est possible de distinguer une transformation diffuse d'une transformation λ ; on peut également déduire la chaleur latente éventuelle et bien entendu la température de transformation avec une bonne précision.

Beaucoup plus expéditive est l'analyse thermique différentielle qui donne, sans grande complication expérimentale, et avec une bonne sensibilité, les températures de transformation, tout en permettant de connaître l'ordre de la transformation. Nous reviendrons, au chapitre II, sur les précautions qu'il y a lieu de prendre dans l'application de cette technique.

2) L'étude des variations du volume en fonction de la température, à pression constante, fait l'objet de la dilatométrie. Soit que l'on opère au moyen d'un dilatomètre à liquide (qui permet de mesurer le coefficient de dilatation cubique α), soit que l'on utilise les dilatomètres différentiels du type Chevenard par exemple (seule la dilatation linéaire intervient), la méthode demeure d'application simple et fournit, avec une sensibilité moyenne, non seulement la température de la transformation, mais le sens de la variation de volume qui l'accompagne,

résultat intéressant à connaître pour différencier les transformations et en guider l'interprétation. Nous reviendrons également sur cette technique au chapitre II.

3) L'étude des variations du volume en fonction de la pression, à température constante permet de déterminer le coefficient de compressibilité χ dont les variations anormales caractérisent les transformations et si l'on fait des expériences de compressibilité à différentes températures, on peut en déduire l'influence de la pression sur la température de transformation. Lorsqu'il s'agit de solides, cette étude nécessite l'exploration d'un très large domaine de pressions (IO à 20.000 atm.) qui ne peuvent être expérimentées que dans des laboratoires spécialement outillés.

Ces méthodes fondamentales et tout spécialement les deux premières, ont presque toujours servi à révéler les transformations des corps purs aujourd'hui connues ; elles en ont donné les principales caractéristiques sans apporter cependant beaucoup de renseignements sur leur mécanisme. Aux fins d'une analyse plus détaillée de ces phénomènes, qui ne sont pas toujours très bien élucidés, surtout en ce qui concerne les transformations du second ordre, on les a complétées par des déterminations cristallographiques et des études de structures au rayons X , par des études optiques (indices de réfraction, biréfringence) et spectrographiques (spectres infra-rouges et Raman), par des mesures électriques (conductivité, thermoélectricité, pyroélectricité, piézoélectricité, constante diélectrique),par la mesure de constantes mécaniques (module d'Young, module de torsion), par l'étude de la conductibilité thermique, de la susceptibilité magnétique et même dans certains cas par des mesures de solubilité.

Malgré la diversité des méthodes employées et le soin évident avec lequel la plupart des expérimentateurs ont conduit leurs recherches, la littérature ne fournit pas encore de données très concordantes en ce qui concerne les températures de transition des transformations d'ordre supérieur ; les anomalies observées dans les variations des différentes grandeurs ne se manifestent pas aux mêmes températures et il est encore impossible de savoir actuellement si cette divergence traduit une réalité physique ou des erreurs expérimentales. S'il est en outre possible de supprimer par des conditions opératoires convenables les retards dûs à la métastabilité dans les transformations du premier ordre, il ne semble pas que l'on puisse s'opposer à l'hystérèse thermique de la plupart des transformations d'ordre supérieur qui sont des transitions graduelles, généralement peu réversibles.

D. - INTERET DES SELS D'AMMONIUM DANS L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS.

Parmi les très nombreuses espèces chimiques qui présentent des transformations du premier ordre et d'ordre supérieur, les sels d'ammonium ont retenu depuis longtemps l'attention des expérimentateurs et la plupart des méthodes que nous venons de signaler leur ont été appliquées. De plus, il semble bien acquis aujourd'hui que les transitions observées soient à mettre au compte de l'ion ammonium en tant qu'élément de structure de l'édifice cristallin comme nous aurons l'occasion de l'exposer au chapitre VIII. Il nous a donc semblé tout indiqué de nous adresser à des solutions solides et à des sels doubles contenant l'ion NH_4 pour rechercher ce que deviennent les transformations des sels purs dans ces nouveaux cristaux. Comme nous l'avons indiqué dans l'Introduction, les études si nombreuses sur les sels purs n'ont été que très rarement abordées jusqu'à présent sur les cristaux mixtes et, pas encore, à notre connaissance, sur les sels doubles. Comme il est relativement facile de préparer les uns et les autres à partir des sels d'ammonium courants, nous avons pensé que la recherche de leurs transformations était l'une des premières à entreprendre si nous voulions apporter de nouvelles données expérimentales aux théoriciens de ces phénomènes.

.../...

CHAPITRE II.

---=o=---

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE.

Avant d'aborder l'étude des différents systèmes de sels qui font l'objet de notre travail, donnons d'abord quelques indications d'ordre général sur les méthodes et l'appareillage utilisés pour suivre l'évolution de nos solutions solides et sels doubles et caractériser, le cas échéant, les points de transformation.

A. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Nous avons choisi parmi les différentes méthodes pouvant servir à déceler un point de transition, les deux plus simples à mettre en oeuvre : la dilatométrie et l'analyse thermique différentielle.

Rappelons-en brièvement le principe et les précautions générales qu'elles impliquent.

1) - Dilatométrie.

Cette méthode consiste à suivre, en fonction de la température, la variation de volume du solide à étudier, immergé dans un liquide convenable, contenu dans un dilatomètre à tige. Le liquide choisi doit être évidemment inerte vis-à-vis de la substance examinée ; ne pas la dissoudre et de préférence la mouiller parfaitement. On doit, en outre, veiller, lors du remplissage, à l'élimination complète des bulles d'air, opération parfois longue et délicate mais absolument nécessaire pour éviter des erreurs grossières. On a, de plus, intérêt à teinter le liquide dilatométrique avec un colorant approprié pour faciliter l'observation du ménisque dans le capillaire.

La courbe dilatométrique obtenue (volume en fonction de la température) renseigne sur la nature et la température des transformations qui peuvent apparaître dans le domaine de température étudié.

.../...

2) - Analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle est essentiellement un perfectionnement destiné à rendre plus sensible la méthode d'analyse thermique classique, c'est-à-dire l'enregistrement des courbes température-temps, pendant un chauffage ou un refroidissement régulier du système étudié. Employée tout d'abord par LE CHATELIER (4 et 5), en I887, pour l'étude des alliages et des minéraux naturels, elle n'est devenue de pratique courante que beaucoup plus tard. Elle fut en particulier appliquée à l'étude des transformations de sels par KRACEK pour le nitrate de sodium (6) et le sulfate de sodium (7), PARTRIDGE, HICKS et SMITH (8) pour les polyphosphates de sodium, TAYLOR et KLUG (9) pour le sulfate de cuivre pentahydraté, KLUG et JOHNSON (10) pour les sels d'ammonium et dans de nombreux autres travaux parmi lesquels nous ne citerons que ceux de SYKES (11), VOLD (I2), JAFFRAY (I3) et HASSEL & HVEDING (I4).

De principe extrêmement simple elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon témoin, exempt de transformation, lorsque ceux-ci sont soumis à un échauffement et à un refroidissement réguliers dans des conditions identiques.

Toute transformation de l'échantillon étudié, s'accompagnant d'un effet thermique, accroît la différence de température entre les deux échantillons et lorsque la transformation est complète cet écart de température diminue. Ainsi, chaque transformation produit une pointe plus ou moins accusée dans la courbe d'analyse thermique différentielle qui renseigne sur la température, l'importance et la vitesse de la transformation.

Il ressort cependant de l'examen de la littérature concernant ce sujet que, si cette technique interprêtée correctement, est un procédé rapide et simple pour reconnaître une transformation et en déterminer la température, les résultats expérimentaux peuvent parfois néanmoins être grandement faussés par un certain nombre de facteurs. Pour obtenir des données exactes, il importe de prendre en particulier les précautions suivantes :

a) Parfaite symétrie du bloc d'analyse et de ses accessoires.

Une légère dissymétrie dans la position des dispositifs destinés à faire varier la température, dans la suspension du bloc, dans la position des échantillons, de l'agitateur et l'emplacement des soudures des couples thermoélectriques, peut entraîner un accroissement rapide de la différence de température

entre les deux échantillons et transformer ainsi complètement l'allure de l'accident qui indique la transformation : le maximum se trouvant alors remplacé par des changements de pente peu apparents.

b) Vitesse de refroidissement et d'échauffement convenable et régulière.

Les vitesses trop élevées, aussi bien que les vitesses trop faibles sont à proscrire car elles atténuent les anomalies observées.

c) Choix convenable des dimensions de cristaux d'échantillons et de leur tassement.

L'influence de ces deux facteurs a déjà été signalée (9 et I4).

d) Choix de la masse totale du bloc d'analyse.

Une capacité calorifique trop élevée du bloc utilisé peut étouffer, étaler ou déformer, de manière importante, les accidents dus aux transformations.

Il convient de rechercher dans chaque cas particulier et par tâtonnement, le montage et la disposition optima des divers éléments ainsi que les meilleures conditions d'utilisation de l'ensemble. Tenant compte de ces différentes remarques, nous avons mis au point un dispositif expérimental dont les caractéristiques sont exposées dans les paragraphes suivants.

B. - APPAREILLAGE.

Nous décrirons successivement :

1) le cryostat et les dispositifs de réchauffement et de refroidissement;
2) l'appareillage employé pour la dilatométrie;
3) l'appareillage employé pour l'analyse thermique différentielle;
4) la technique de mesure des températures.

I) Cryostat et dispositifs de chauffage et de refroidissement.

Nous nous sommes efforcé de réaliser tout d'abord un

dispositif permettant d'assurer le refroidissement et le réchauffement réguliers, à des vitesses variables, d'un bain de liquide thermostatique dans l'intervalle de température +30º à -90º C intéressant notre étude.

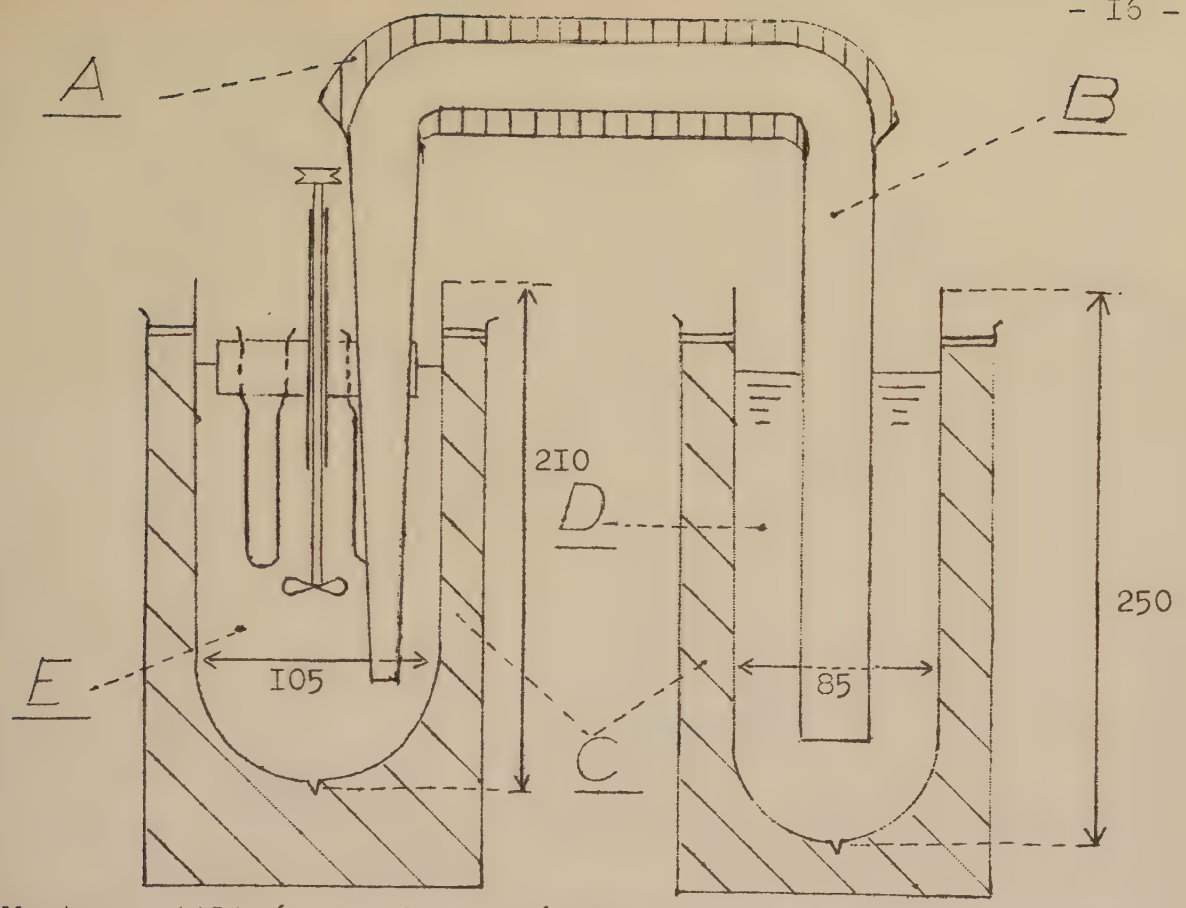
Nous n'avons rencontré aucune difficulté particulière pour effectuer le réchauffement, en utilisant simplement un élément chauffant, de résistance fixe, parcouru par un courant électrique d'intensité variable. Cet élément est constitué par un fil de R.N.C. 3, Ø : 33/I00 mm. boudiné et placé dans un tube en U, intercalé dans un circuit électrique monté en potentiomètre. Cette résistance plonge dans un vase Dewar de I000 cc. à large ouverture (diamètre intérieur : I05 mm.) contenant un bain liquide brassé mécaniquement et dont le niveau est maintenu constant.

Le problème du refroidissement a, par contre, été beaucoup plus difficile à résoudre. Après avoir essayé d'abord sans succès, l'addition régulière de petits morceaux de carboglace, sous forte agitation, nous avons obtenu des refroidissements très réguliers, en utilisant l'air liquide, grâce aux deux techniques suivantes :

Dans la première d'entre elles on fait appel pour le refroidissement, à un serpentin en tube de cuivre parcouru par un courant d'azote froid, de débit variable, serpentin qui est concentrique aux parois intérieures du vase Dewar et plonge dans le bain d'acétone ou d'alcool maintenu en agitation constante. Nous avons dû abandonner cette méthode que nous signalons pour mémoire car si elle donne de bons résultats, elle exige néanmoins une consommation d'azote par trop importante.

Le deuxième dispositif très simple, que nous avons finalement adopté pour tous nos essais, consistait à réaliser un apport de frigories réglable, mais très régulier, au moyen d'une masse de cuivre jouant ainsi le rôle de source de froid au même titre que la résistance de nichrome jouait le rôle de source de chaleur dans l'échauffement du bain. Cette source de froid était constituée (fig. 1) par un barreau de cuivre rouge de 3 cm. de diamètre, en forme d' U renversé, monté sur un bras mobile de hauteur réglable à l'aide d'une crémaillère. L'une des branches de ce barreau plonge dans un vase Dewar de I500 cm3, de forme haute, rempli d'air ou d'azote liquide (on maintient le niveau à peu près constant) tandis que l'autre, de forme tronconique, plonge dans le bain de liquide à refroidir, fortement agité, dont le niveau est également maintenu constant.

.../...



Montage utilisé pour le tracé des courbes de refroidissement.

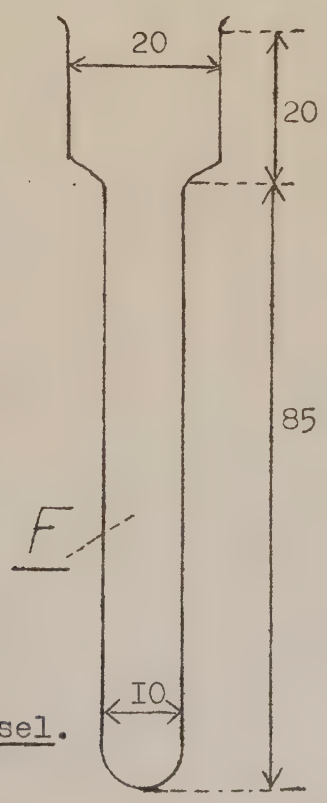
A : cordonnet d'amiante

B : barreau de cuivre

C : calorifuge

D : air liquide

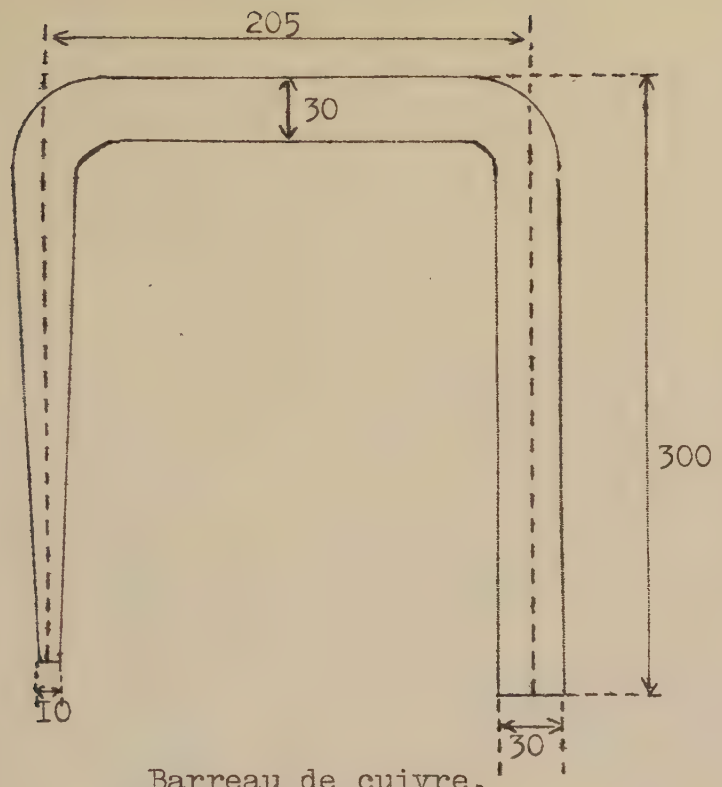
E : bain cryostatique



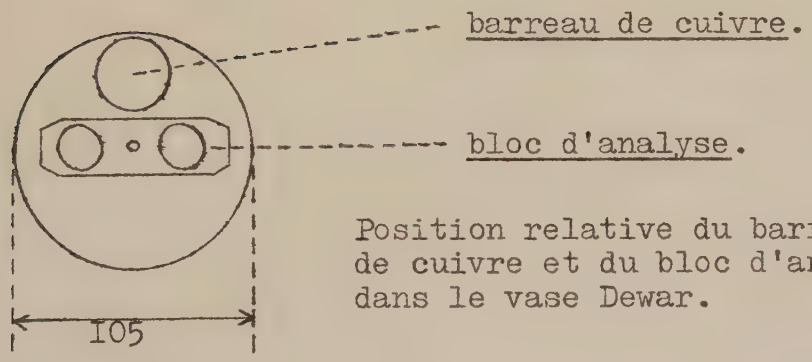
Tube de sel.

Figure I.

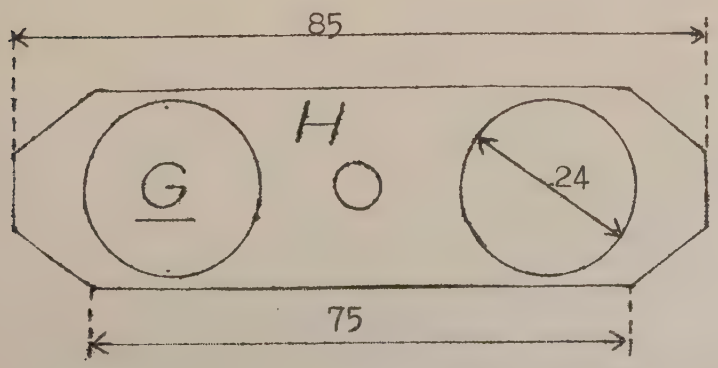
Dispositif d'analyse thermique différentielle.



Barreau de cuivre.



Position relative du barreau de cuivre et du bloc d'analyse dans le vase Dewar.



Bloc d'analyse thermique différentielle.

Figure I. (suite).

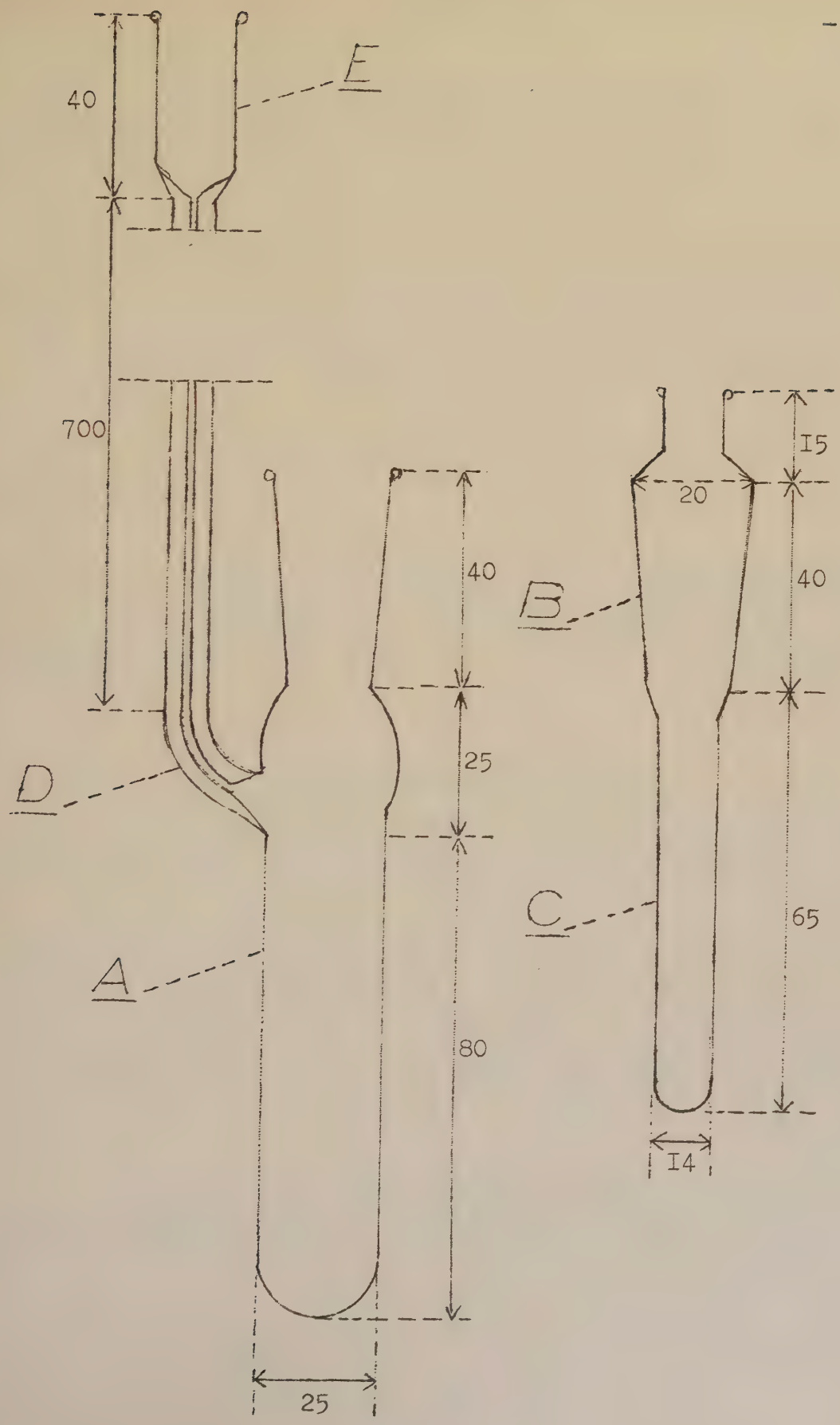


Figure 2. - Dilatomètre à tige.

La partie médiane du barreau, située entre les deux Dewar est de plus soigneusement calorifugée par six épaisseurs de cordonnet d'amiante pour limiter au maximum les pertes de frigories.

En jouant au moyen de la crémaillère et de la section variable de la branche conique du barreau sur la masse de cuivre plongée dans le bain liquide, on pouvait régler l'apport de frigories au bain et par conséquent, sa vitesse de refroidissement; nous avons obtenu ainsi une diminution de la température du bain très sensiblement linéaire, en fonction du temps, dans le domaine de température +30º C à -90º C.

On a indiqué sur la figure 1 (p. I6 et I7) les cotes exactes et la disposition pratique de l'ensemble tel que nous l'avons employé.

Comme liquide thermostatique nous avons choisi, suivant la zône de température étudiée, soit des corps purs tels que l'acétone, le méthanol, ou l'éthanol, soit le mélange binaire contenant 35,8 % molécules de méthanol et 64,2 % molécules d'acétone dont le point de fusion est de -II5º C, soit, enfin, de l'eau entre 0º et +I00º C.

2) Appareillage employé pour la dilatométrie.

Le "dilatomètre à tige" classique convenait parfaitement à nos mesures. Nous l'avons réalisé (figure 2, p. I8) au moyen de verre Pyrex, en deux parties démontables :

a) le réservoir A, de I05 mm. de long et 20 mm. de diamètre intérieur portant à sa partie supérieure un rodage normalisé (Nº 2) en-dessous duquel est soudée la tige du dilatomètre constituée par un tube semi capillaire D de 700 mm. de long et 0,8 mm. de diamètre interne, terminé en son sommet, par un petit entonnoir E. Le niveau du liquide dans cette tige est repéré par une échelle, gravée sur lame de métal, solidaire du tube de verre;

b) le bouchon rodé B qui obture le réservoir. Il est prolongé par une gaine thermométrique C argentée intérieurement et extérieurement pour faciliter les échanges thermiques.

.../...

3) Appareillage employé pour l'analyse thermique différentielle.

Nous basant sur le principe du bloc de cuivre à deux trous qui est l'appareil type utilisé pour cette technique et tenant compte des conditions requises pour une bonne réalisation de la méthode, conditions que nous avons rappelées plus haut, nous avons réalisé l'appareillage très simple schématisé sur la figure 1 (p. I6 et I7).

Il se compose principalement d'un support parallèlé-pipèdique H de 30 x 85 x 20 millimètres en bakélite, muni d'une bride latérale de fixation et percé en son centre pour permettre le passage d'un agitateur. Cette pièce comporte en outre deux orifices G symétriquement disposés, par rapport au trou central dans lesquels sont engagés deux tubes de verre Pyrex mince F , de 85 mm. de long et I0 mm. de diamètre intérieur. Ces deux tubes contenant l'un l'échantillon de sel à étudier, l'autre un sel de référence sans transformation, plongent dans le bain d'acétone, de volume maintenu constant, et qui joue ainsi le rôle du bloc de cuivre utilisé par beaucoup d'auteurs. Cet ensemble est disposé dans le cryostat comme l'indique la figure 1 (p. I6 et I7).

4) Mesure des températures.

Nos premiers essais avaient été réalisés en mesurant les températures avec des thermomètres, au toluène ou au pentane, soigneusement étalonnés, mais nous les avons rapidement remplacés par des thermocouples beaucoup plus maniables et qui ne nécessitent aucune correction de colonne émergente.

Nous avons utilisé, pour les mesures absolues de température un couple cuivre-constantan à 8 soudures, dont l'extrêmité froide était maintenue à température fixe dans un bain de glace fondante et dont on mesurait la force électromotrice avec un potentiomètre "PYRO" Chauvin-Arnoux permettant d'apprécier facilement le vingtième de millivolt. Ce couple construit d'après les données du National Bureau of Standards (I5) fut réalisé avec des fils de cuivre électrolytique et des fils de constantan très homogène de 0,25 ou 0,50 mm. de diamètre.

Un bon isolement des fils était assuré par un double guippage coton ou soie. Les soudures étaient maintenues écartées les unes des autres à l'aide d'un petit cylindre d'ébonite portant 8 rainures dans chacune desquelles venait se placer une soudure. En outre, l'extrêmité de ces soudures était recouverte d'une mince pellicule de paraffine ou de vernis pour réaliser

un bon isolement électrique. Pour l'étalonnage des couples entre 0º et -80º C on a choisi les quatre points fixes suivants et obtenu une droite parfaite pour la variation de force électromotrice avec la température :

0º C	Equilibre eau bidistillée - glace fabriquée avec cette eau;
-38,85º	Fusion du mercure;
-63,5º	Fusion du chloroforme pur;
-78,5º	Equilibre CO_2 solide $\rightleftarrows$ CO_2 gaz.

Dans le cas de ce dernier équilibre il importe d'effectuer une vaporisation rapide du carboglace pour que le solide soit complètement entouré de CO_2 gazeux, exempt d'air.

Nous avons suivi pour cela le mode opératoire préconisé par R.D. SCOTT (I5)consistant à chauffer la carboglace par une résistance plongée dans la partie inférieure du solide et à 5 cm. au moins du thermomètre ou des soudures du couple. En partant d'une température environ 6º C inférieure au point de sublimation normal et en utilisant une puissance de 30 watts dans la résistance, on peut obtenir l'équilibre en I5 minutes environ. Un chauffage plus prolongé ne modifie pas la température mais on le maintient cependant en réduisant la puissance à 7 watts, de manière à laisser s'échapper un flot de CO_2 hors du vase Dewar, pour éviter toute rentrée d'air.

Pour l'intervalle 0º à +I00º C nous avons fait l'étalonnage aux quatre points fixes suivants :

0º C	: Fusion de la glace,
+ 32,38º C	: Point de transition du Na_2SO_4 I0 H_2O,
+ 78,26º	: Ebullition de C_2H_5OH absolu
+I00,00	: Ebullition de H_2O bidistillée,

en faisant, le cas échéant, les corrections de pression nécessaires.

Enfin, dans tous les cas où nous avons été amené à utiliser un thermomètre à la place d'un couple, nous avons tenu compte de la correction de colonne émergente.

Les mesures <u>différentielles</u> de température se font elles aussi à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan à 8 soudures, relié cette fois-ci, à un galvanomètre A.O.I.P., à spot lumineux très sensible. Le galvanomètre était utilisé à sa sensibilité maximum (3 x $I0^{-9}$ A/mm). On obtenait ainsi une déviation de 50 à 60 mm pour un écart de température de Iº C entre les deux groupes de soudures.

CHAPITRE III.

----=:----

ESSAIS DE CONTROLE DE L'APPAREILLAGE. ETUDE DE QUELQUES SELS D'AMMONIUM.

Afin de contrôler le fonctionnement de nos appareillages, d'apprécier leur sensibilité et de comparer à ce point de vue la dilatométrie et l'analyse thermique différentielle, nous avons d'abord repris l'étude de transformations bien nettes, en particulier celles que présentent le chlorure, le bromure et le sulfate d'ammonium.

Nous réservant de revenir, dans les chapitres suivants sur la littérature concernant les transformations de ces sels, nous préciserons simplement ici qu'elles se situent respectivement vers -30º C pour NH_4Cl, vers -39º C pour NH_4 Br, et vers -50º C pour $(NH_4)_2$ SO_4.

Il s'agirait, pour le chlorure, d'une transformation diffuse; pour le sulfate, d'une transformation du même type ou de 2ème ordre, et pour le bromure, d'une transformation polymorphique diffuse. Pour chacune d'elles il a été signalé un phénomène d'hystérèse thermique plus ou moins accentué.

A. - EXECUTION DES ESSAIS.

Il n'est pas inutile, afin de faciliter l'étude critique de nos résultats, de donner quelques précisions sur notre mode opératoire.

1) Dilatométrie.

a) Choix du liquide dilatométrique.

Après plusieurs essais, nous avons retenu pour liquides dilatométriques : le toluène R.P., redistillé et soigneusement désaéré; l'essence de térébenthine pure, et un mélange composé d'un volume de térébenthine pour un ou deux volumes de toluène, suivant les zônes de températures explorées.

Le toluène convenait très bien pour les basses températures (-20º à -90º C), mais à température plus élevée le rodage manquait d'étanchéité par suite de l'accroissement de la pression hydrostatique intérieure, dû à la montée du liquide dans le capillaire, et l'on pouvait de plus observer une légère volatilisation du toluène. Aussi pour l'exploration de la zône de température comprise entre -20º C et +95º C, lui avons-nous préféré l'essence de térébenthine que BEHN (I6), puis LAMBERGER et PARIS (I7) avaient déjà utilisée dans des expériences analogues. Ce liquide a l'avantage de bien mouiller le sel, il assure une bonne étanchéité du rodage qui n'a plus aucune tendance à se gripper, mais sa trop forte viscosité aux basses températures restreint son domaine d'utilisation. Le mélange des deux liquides précédents convient également très bien ; il est inerte vis-à-vis des sels, se dilate de manière parfaitement régulière et présente l'avantage de pouvoir être employé pour une large gamme de températures.

b) Remplissage du dilatomètre.

Le sel à examiner, de qualité R.P., a été recristallisé, puis finement broyé, séché à l'étuve et maintenu jusqu'à son utilisation dans un dessicateur sur P_2O_5, de manière à éliminer toute trace d'humidité. On l'introduit dans le réservoir du dilatomètre, parfaitement sec, de manière à le remplir au 3/5 de sa hauteur. On ajoute le liquide dilatométrique et l'on fixe le bouchon rodé en ayant soin de ne pas emprisonner de bulles d'air (opération délicate). Le liquide dilatométrique doit remplir le capillaire sur toute sa hauteur, au moment où commence une expérience de refroidissement. Pour cela, on maintient d'abord une quantité suffisante de liquide dans l'entonnoir qui surmonte le tube, pour compenser la contraction qui se produit pendant que l'on amène le dilatomètre à la température du début de l'expérience ; à ce moment, on enlève rapidement l'excès de liquide dilatométrique contenu dans l'entonnoir, et l'on peut ainsi suivre l'évolution du ménisque, en repérant à intervalles de temps réguliers (toutes les 3 minutes dans la région exempte d'anomalie de dilatation, toutes les minutes ou toutes les 30 secondes dans la région des transformations), sa position par rapport à l'échelle graduée.

La longueur du tube semi-capillaire permet d'explorer une zône de température d'environ 40º C, ce qui permet d'encadrer parfaitement le point de transition.

.../...

c) Mise en place du dilatomètre dans le cryostat.

Le dilatomètre ainsi rempli est introduit dans le cryostat de manière à ce que son réservoir y soit complètement immergé. On met en place le couple thermoélectrique, dans sa gaine, où se trouve également de la poudre de cuivre, pour assurer un meilleur contact thermique entre les soudures (isolées électriquement) et la masse de sel. Le dispositif d'agitation mis en marche, on laisse s'établir l'équilibre de température entre le bain liquide et le dilatomètre. Ce temps est mis à profit pour soumettre le barreau de cuivre à un "prérefroidissement" dans l'air liquide, absolument nécessaire pour avoir, dès le début des mesures, un apport bien constant de frigories.

d) Mise en place du barreau de cuivre.

Lorsque la température au sein de la masse saline est devenue parfaitement stable, on introduit le barreau de cuivre dans le Dewar et règle sa hauteur de manière à avoir une vitesse de refroidissement convenable, voisine du degré par minute. Des essais effectués sur un même sel, dans des conditions analogues, et pour des vitesses comprises entre 0,5º C et 2º C par minute, au refroidissement comme au réchauffement, nous ont, en effet, montré que la vitesse d'un degré par minute était celle qui permettait d'obtenir les courbes les meilleures, manifestant les accidents les plus nets.

e) Tracé de la courbe dilatométrique.

On suit d'abord le refroidissement, en notant à la cadence indiquée :

- le temps t
- la position du ménisque P repérée sur l'échelle graduée,
- la différence ΔP entre deux lectures consécutives de la position du ménisque,
- le nombre de millivolts mV correspondant à la température du sel examiné,
- la différence des températures ΔmV exprimée en millivolts entre deux lectures consécutives,
- la température θ en degrés centigrades, déduite des valeurs de mV, grâce à la courbe d'étalonnage du couple,
- la différence de température $\Delta\theta$ en degrés centigrades entre deux mesures consécutives,
- la vitesse de refroidissement ou de réchauffement $\Delta\theta/dt$ en º C/minute.

.../...

On centralise pour plus de commodité, ces résultats dans un tableau comportant toutes ces indications ainsi qu'une colonne "observations" dans laquelle on note soigneusement tous les incidents de nature à perturber les résultats (additions d'air liquide, variations éventuelles du courant de chauffage, pannes d'agitation, etc....) La consignation détaillée de toutes ces données permet de répéter des expériences successives dans des conditions identiques, et de vérifier la reproductibilité des résultats ou, au contraire, de déceler les erreurs accidentelles.

t	P	Δ P	mV	Δ mV	θ	$\Delta\theta$	$\Delta\theta/dt$	Observations.

Le refroidissement terminé on retire le barreau de cuivre, on fait passer le courant dans le circuit de chauffage et on suit le réchauffement dans les mêmes conditions que le refroidissement.

Les courbes dilatométriques sont ensuite tracées, en portant les hauteurs du ménisque en fonction de la température.

2) Analyse thermique différentielle.

Ces essais comportent évidemment des opérations analogues à celles de la dilatométrie. Nous n'insisterons donc que sur les particularités nouvelles.

a) Mise en place du dispositif.

Chaque tube de verre du bloc d'analyse, soigneusement lavé et séché, est rempli de sel finement broyé au mortier : Un tube sera garni avec le sel à examiner, l'autre avec le sel de référence, en l'occurence du KCl R.P. recristallisé.

Il convient de prendre toutes précautions utiles pour que témoin et échantillon soient également secs, aussi maintient-on les sels séchés à l'étuve, dans un dessicateur à vide sur P_2O_5 jusqu'à utilisation.

Le couple différentiel est ensuite plongé dans les sels, de manière à ce que les soudures se trouvent le plus possible dans l'axe des tubes et à la même hauteur dans chacun d'eux. On installe alors dans le tube contenant la substance témoin, le dispositif de mesure absolue des températures (couple ou thermomètre) dont on place la partie sensible au niveau des soudures du couple différentiel. Toutes les soudures sont protégées de la corrosion par une légère pellicule de vernis. On finit alors le remplissage en veillant à ce que la masse de sel soit la même

dans chacun des tubes et constante pour différents essais ; on veille aussi à ce que les sels soient toujours également tassés.

On obture finalement chaque tube avec un bouchon de caoutchouc qui laisse passer les fils des couples et l'on scelle le tout, à l'aide de paraffine, pour éviter toute rentrée d'humidité au cours de l'essai. Chaque tube est ensuite placé dans les trous du bloc support et ce dernier est fixé dans le cryostat de manière telle que la symétrie des deux tubes par rapport aux dispositifs de refroidissement et de réchauffement soit respectée (cf. figure 1, p. I6 et I7).

b) Tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle.

On laisse d'abord l'équilibre de température s'établir entre les deux échantillons salins, puis on commence le refroidissement à la vitesse de I°/minute, sans tenir compte des lectures enregistrées pendant les I5 premiers degrés, car il y a toujours, au moment de la mise en route, quelques perturbations. On note, comme pour la dilatométrie, et à la même cadence, les valeurs de t, mV, ΔmV, θ, $\Delta\theta$, $\Delta\theta/dt$, et en plus, la position du spot sur le galvanomètre relié au couple différentiel : soit G cette indication, et ΔG la différence entre deux lectures consécutives.

Il suffit ensuite de représenter graphiquement les valeurs de G en fonction de la température θ pour voir apparaître, sous forme de pointements plus ou moins accentués, les anomalies de chaleur spécifique caractérisant les transformations étudiées.

B. - RESULTATS RELATIFS A DES TRANSFORMATIONS NETTES ET BIEN CONNUES.

Au point de vue qualitatif, nous pouvons dire que toutes les courbes, tracées dans les conditions précédemment exposées, pour les trois sels d'ammonium étudiés, qu'il s'agisse de celles qui représentent $P = f(\theta)$ ou $G = f(\theta)$, accusent des accidents particulièrement nets, permettant de déterminer sans ambigüité un point de transition comme en témoignent les figures 3 à 6, 9 (pages 29 et 30) et 3I (page 66).

Au point de vue quantitatif, nos résultats sont en assez bon accord avec les données de la littérature. Ils sont de plus, parfaitement reproductibles d'un essai à l'autre, comme nous avons pu le constater en traçant, pour le chlorure d'ammonium par exemple, 3 courbes dilatométriques et 3 courbes

.../...

d'analyse thermique différentielle au réchauffement comme au refroidissement. Notons enfin que l'on observe un phénomène d'hystérèse thermique important atteignant plusieurs degrés, comme le montrent les figures 3 à 6 (pages 29 et 30), concernant le NH_4Cl et le NH_4Br.

Les résultats numériques concernant ces 3 sels seront donnés dans les chapitres ultérieurs. Ils apportent la preuve que nos dispositifs expérimentaux avaient une sensibilité suffisante avec un avantage marqué pour l'analyse thermique différentielle, à ce point de vue. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré cette méthode à la dilatométrie pour l'étude des solutions solides.

C. - RESULTATS RELATIFS A DES TRANSFORMATIONS CONTROVERSÉES OU PEU ETUDIÉES.

1) Cas du Nitrate d'ammonium.

Il nous a d'abord semblé intéressant de reprendre l'étude de ce sel dont la transformation, à basse température, n'était pas définitivement prouvée.

CRENSHAW et RITTER (I8), par des mesures absolues de chaleur spécifique, à différentes températures, et plus récemment JAFFRAY (I9), par analyse thermique différentielle, ont trouvé que le NH_4NO_3 présenterait, à -60º4, un point de transition correspondant à une transformation lambda ou diffuse.

KLUG et JOHNSON (IO) ainsi que MEERMAN (20) utilisant les mêmes techniques et même la dilatométrie, avec un soin tout particulier, n'ont, par contre, rien remarqué à cette température ni au voisinage.

Nos essais, exécutés sur du NH_4NO_3 type "poudrerie", deux fois recristallisé, séché plusieurs semaines à l'étuve à 60º C, maintenu sous vide phosphorique jusqu'à emploi, et parfaitement exempt de toute trace de chlorure ou de sulfate d'ammonium, ne nous ont pas permis de déceler la moindre anomalie dans l'allure des courbes dilatométriques ou d'analyse thermique différentielle, confirmant ainsi les observations de KLUG et JOHNSON et celles de MEERMAN .

Pour plus de sécurité, explorant l'intervalle -90º C + 20º C, nous avons multiplié nos essais (6 courbes dilatométriques et 5 courbes d'analyse thermique différentielle) en faisant

varier au refroidissement et au réchauffement, les vitesses entre 0,5 et 2º C/minute.

A titre d'exemple, nous reproduisons 3 des courbes obtenues : les figures 7 (réchauffement), page 29 et 8 (refroidissement), page 30 se rapportent à l'analyse thermique différentielle et la figure IO, page 29 , à la dilatométrie (au refroidissement).

2) Cas de sels d'ammonium peu étudiés.

On ne trouve, dans la littérature, aucun renseignement sur les transformations éventuelles des tungstate, molybdate et vanadate d'ammonium, si ce n'est le travail de TODD et COUGHLIN (2I) qui ont étudié la chaleur spécifique du vanadate d'ammonium entre -220º et +25º C et n'ont décelé aucune anomalie. Il était néanmoins intéressant, en vue des considérations théoriques que nous aurons à discuter à la fin du travail, de nous rendre compte si ces trois sels d'ammonium comportant de gros anions, étaient réellement exempts de transformations d'ordre supérieur.

Nous avons soumis ces sels à l'analyse thermique différentielle entre -95º et +20º C et à la dilatométrie entre 0º et +95º C sans déceler la moindre anomalie, au réchauffement ou au refroidissement. Les figures 11 et 12, page 30, reproduisent, à titre d'exemple, les courbes dilatométriques, au réchauffement, du molybdate et du métavanadate entre +30º et +75º C.

.../...

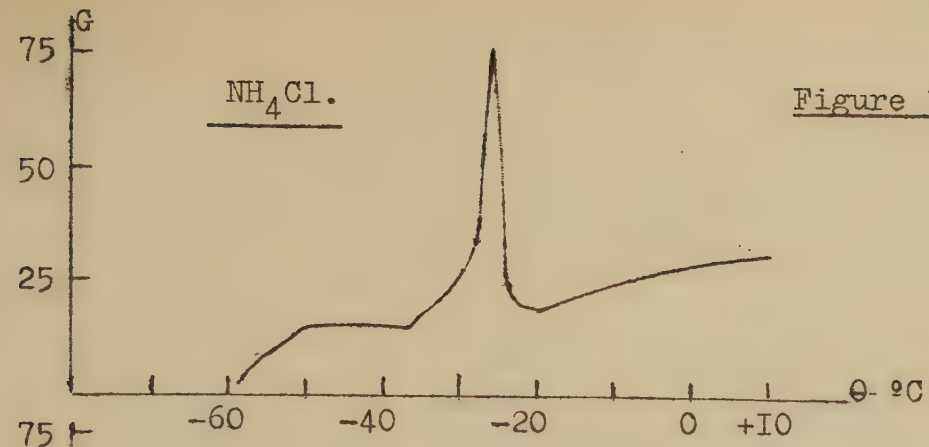


Figure 3.

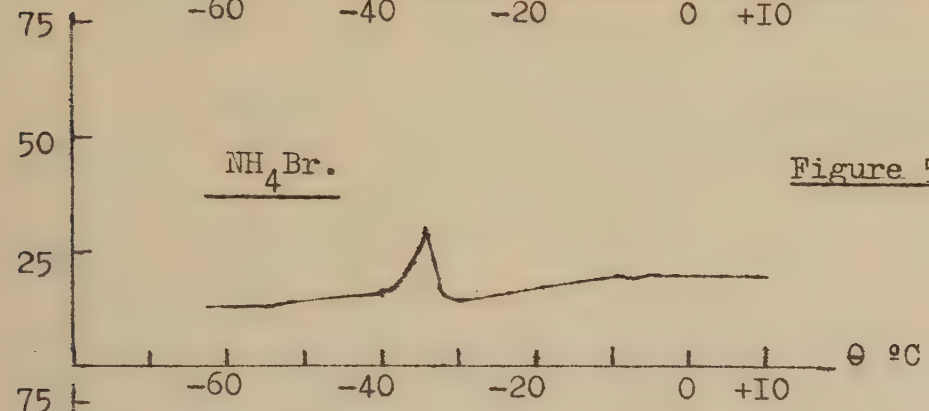


Figure 5.

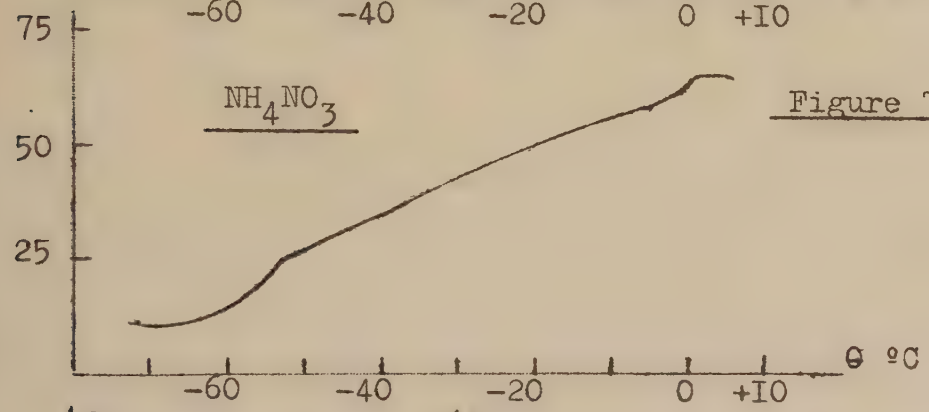


Figure 7.

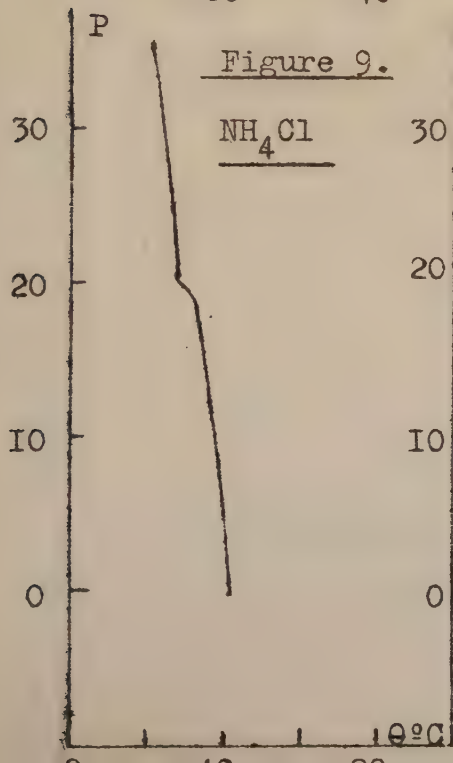


Figure 9.

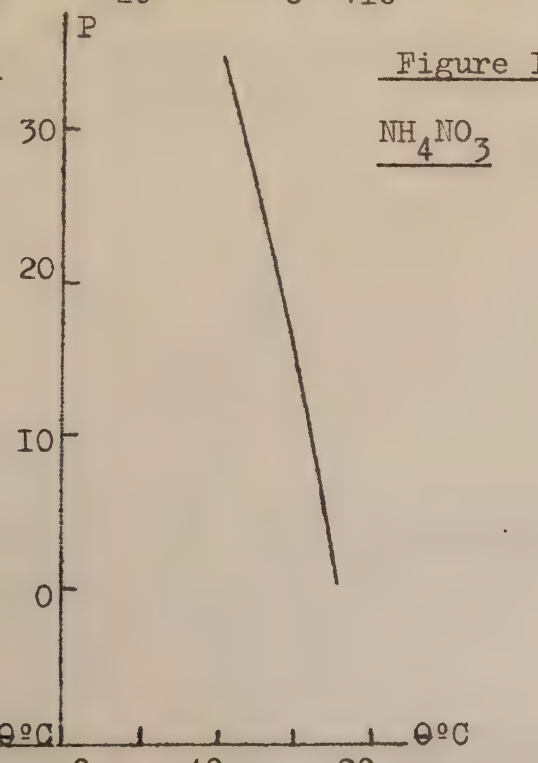


Figure 10.

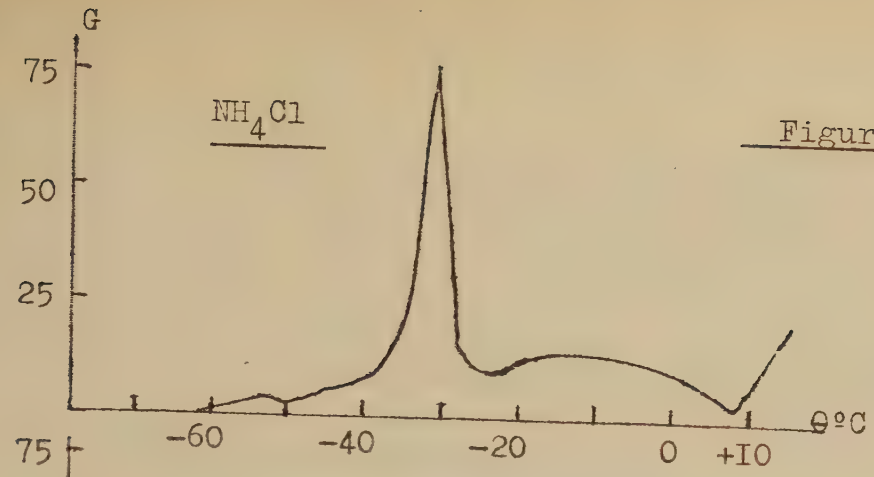


Figure 4.

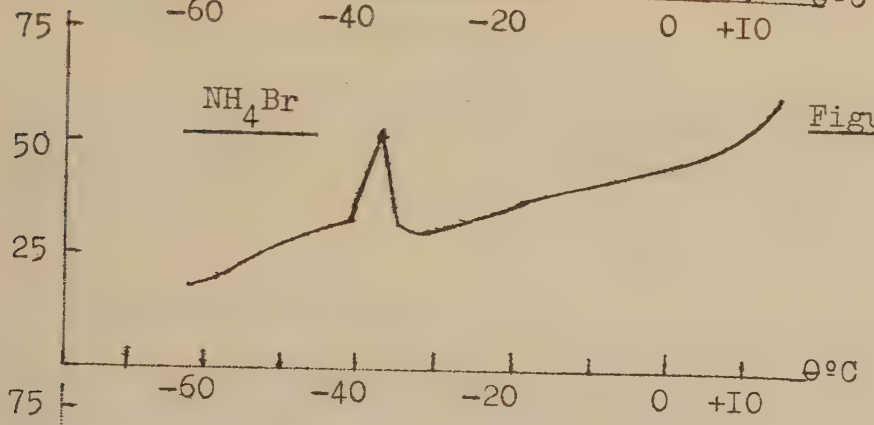


Figure 6.

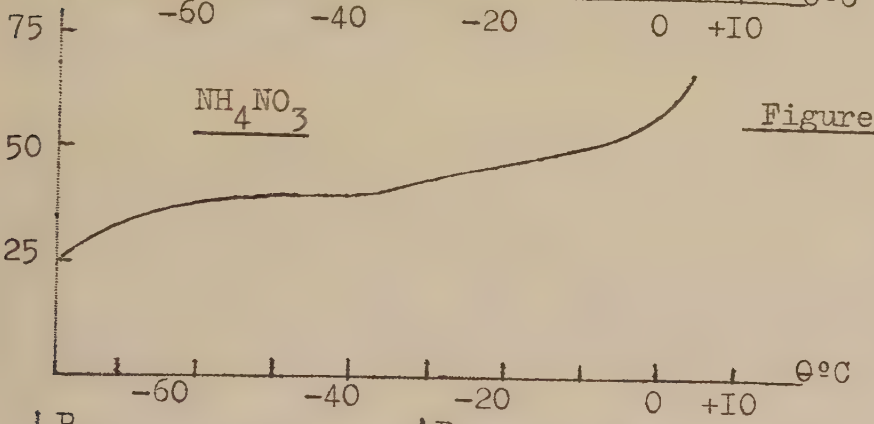


Figure 8.

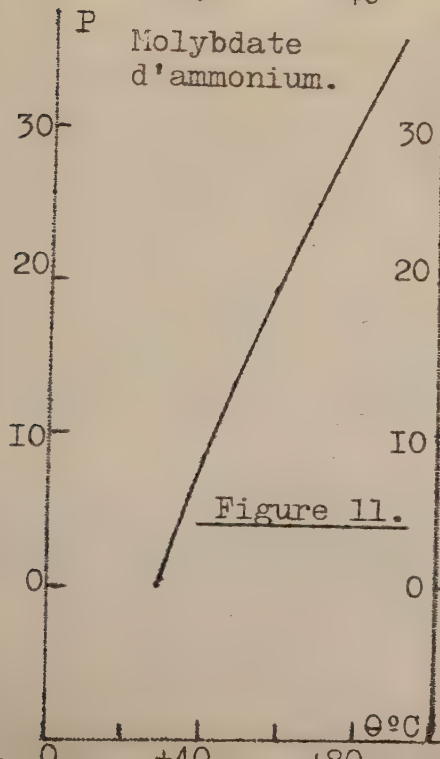


Figure 11.

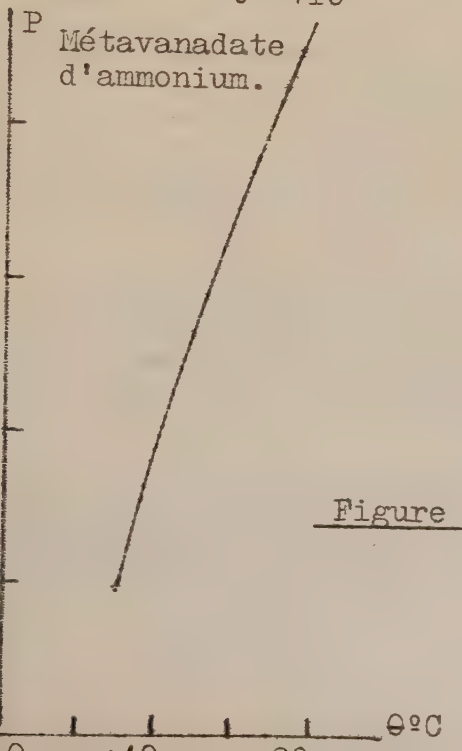


Figure 12.

CHAPITRE IV.

---=:=o=:=---

ETUDE DU SYSTEME NH_4Cl - NH_4Br.

A. - TRANSFORMATIONS DES SELS PURS.

Chacun de ces sels présente une transformation d'ordre supérieur sur la nature de laquelle tous les auteurs ne sont pas absolument d'accord ; nous rappelerons donc tout d'abord brièvement, les travaux antérieurs et les conclusions auxquelles ils ont abouti.

1) Chlorure d'ammonium.

Un premier groupe de résultats se rapportant à la température de transition, au type de transformation, au phénomène d'hystérèse thermique, nous est fourni par la dilatométrie.

Le travail de SIMON et BERGMANN(22) qui signalent une variation continue de volume, sans point anguleux, associé aux observations d'ADENSTEDT (23) qui trouve, en opérant par températures croissantes, un maximum du coefficient de dilatation cubique vers -30º,7 C suivi d'une décroissance rapide mais non verticale, pour une température légèrement supérieure, conduit à ranger la transformation du NH_4Cl parmi les transformations diffuses.

Il en est autrement des résultats de SMITS, MÜLLER et KROGER (24). Pour ces derniers, il y aurait discontinuité du volume à -31º5 C et, comme dans le cas précédent, hystérèse thermique. Cette observation permettrait de classer cette transformation parmi celles du premier ordre mais on n'a pas pu, cependant, mettre en évidence la chaleur latente qui devrait l'accompagner.

Signalons enfin les recherches dilatométriques de SMITS et Mc GILLAVRY (25) qui ont trouvé pour le chlorure d'ammonium des changements de volume anormaux ainsi que celles de MEERMAN qui, au cours d'une autre étude (20), a été amené à vérifier les conclusions précédentes.

Un deuxième groupe de travaux fait appel aux mesures de chaleurs spécifiques ou à l'analyse thermique différentielle. C'est ainsi que SIMON, SIMSON et RUHEMANN (26), et EXTERMANN et

.../...

WEIGLE (27) constatèrent le comportement anormal de la chaleur spécifique du NH_4Cl aux environs de -30º C. Dans un petit intervalle de température, la chaleur spécifique de ce sel subit un accroissement rapide et passe par un maximum aigü, suivi d'une chute plus rapide encore, mais non verticale, jusqu'à ce que soit finalement atteinte la valeur existant avant l'anomalie. Les chaleurs spécifiques observées sont, dans ce cas, en très bon accord dans l'ensemble, avec celles trouvées par SIMON (28).

Enfin, KLUG et JOHNSON (IO), par analyse thermique différentielle, ont décelé à -30º5 C, un point de transition pour le NH_4Cl, et ce résultat vérifie parfaitement la valeur de la température de transition que donnent les mesures absolues de chaleurs spécifiques.

L'ensemble de ces données associées à celles fournies par la mesure de la constante diélectrique et par l'examen des propriétés optiques et cristallographiques du NH_4Cl, bien qu'elles soient quelquefois contradictoires, permet, semble-t-il, de qualifier de "diffuse" la transformation à basse température du chlorure d'ammonium.

2) Bromure d'ammonium.

Ici encore quelques divergences de vue quant à la nature de la transformation observée.

Il ressort de deux études dilatométriques contradictoires que cette transformation serait du deuxième ordre pour SIMON et BERGMANN(22) qui ont noté à l'échauffement, une diminution progressive du volume qui passe à -39º C par un minimum suivi d'une croissance verticale et qu'il s'agirait pour SMITS, KETELAAR et MÜLLER (29) d'une transformation diffuse avec petit domaine d'hystérèse.

Quoiqu'il en soit, si les mesures de capacité calorifique n'ont pas permis non plus de déterminer avec précision l'ordre de la transformation, elles ont néanmoins montré que la chaleur spécifique passait par un maximum à -39º C, puis décroissait rapidement (26) tandis que KLUG et JOHNSON (IO) situaient à -38ºI5 C le maximum de leur courbe d'analyse thermique différentielle.

C'est, en définitive, à WEIGLE et SAINIE (30) qu'est revenu le mérite de prouver par le résultat de mesures cristallographiques et l'examen des propriétés optiques du NH_4Br, qu'il s'agissait d'une transformation polymorphique diffuse.

.../...

B. - TRANSFORMATIONS DANS LES CRISTAUX MIXTES.

Les deux sels NH_4Cl et NH_4Br sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, et les cristaux mixtes s'obtiennent avec la plus grande facilité par cristallisation des solutions, comme nous le verrons au paragraphe suivant. Ce système convenait donc bien pour étudier l'évolution des transitions du corps pur dans les mélanges homogènes et on peut s'étonner de ne relever dans la littérature qu'une indication antérieure à 1950 sur cette question : en 1932, CRENSHAW et RITTER (18), au cours de leurs déterminations des chaleurs spécifiques de sels d'ammonium à basse température avaient éxaminé le comportement d'une solution solide NH_4Cl - NH_4Br (à 54,2% NH_4Cl) et constataient, pour cette dernière, un point de transition vers -5°, c'est-à-dire à une température nettement plus élevée que celle des transformations de chacun des sels purs. Ayant entrepris nous-même, en 1948, une étude plus approfondie de ce système au moyen de l'analyse thermique différentielle, nous constations que MANDLEBERG et STAVELEY avaient eu sensiblement la même idée puisqu'ils publiaient en 1950 (31), très peu de temps avant notre première Note (32), les résultats de leur étude dilatométrique sur ce même système. Nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement sur ce travail qui confirme dans leur ensemble nos observations et permet ainsi un recoupement utile de deux techniques différentes.

Sans anticiper sur nos résultats que nous allons exposer en détail dans les paragraphes suivants, mentionnons toutefois qu'ils ne laissent pas de surprendre si on les compare aux études, peu nombreuses il est vrai, effectuées sur les transformations dans les cristaux mixtes d'autres systèmes. Dans son étude d'ensemble (33) sur la rotation des molécules et des groupes d'ions dans les cristaux , EUCKEN fait en effet mention du comportement des cristaux mixtes formés de deux composants présentant chacun des transitions d'ordre supérieur : le méthane et le deutérométhane (34). Dans ce cas, le point de transition supérieur de CD_4 passe graduellement et linéairement en fonction de la composition à celui de CH_4, le phénomène conservant en outre une intensité constante. En même temps, le point de transition inférieur de CD_4 est repoussé vers des températures plus basses lorsque la teneur en CH_4 augmente, l'intensité de ce dernier phénomène allant en diminuant pour disparaître à une teneur d'environ 85% de CH_4. Cette variation linéaire de la température de transition avec la composition des solutions solides a été également constatée récemment par BRESSON et JAFFRAY (35) sur le système hexadécène - octadécène.

.../...

Il est cependant bien évident que l'on ne dispose actuellement que de résultats trop peu nombreux sur les cristaux mixtes pour essayer d'en dégager des règles concernant l'évolution des transitions et qu'il importe d'abord d'accumuler des observations en essayant, à chaque occasion, de confronter ces résultats expérimentaux avec les théories proposées pour leur interprétation comme nous nous efforcerons de le faire dans le dernier chapitre de ce travail.

C. - OBTENTION ET DOSAGE DES SOLUTIONS SOLIDES NH_4Cl - NH_4Br.

1) Préparation.

On trouve dans la littérature plusieurs publications relatives à la préparation de ces solutions solides (I8), (36), (37). Nous référant principalement au travail de FLATT, WILHELM et BURKHARDT (38) sur le diagramme de solubilité de ces deux halogénures d'ammonium dans l'eau, nous avons préparé toute une série de I8 solutions solides par cristallisation en milieu aqueux. On a utilisé, pour cette préparation, NH_4Cl R.P. recristallisé et NH_4Br pur "Prolabo" deux fois recristallisé. Les cristaux mixtes obtenus sont séparés de l'eau-mère par filtration sur un creuset en verre fritté de porosité 3, essorés soigneusement, puis lavés rapidement avec très peu d'eau bidistillée. Après un nouvel essorage ils sont grossièrement séchés par un courant d'air sec, puis étalés en couche mince sur un verre de montre, ils sont abandonnés dans un dessicateur à vide phosphorique jusqu'à complète dessication.

2) Dosages.

Le sel séché et pulvérisé, est analysé après un séjour d'au moins I0 jours dans le dessicateur et l'on procède, quelques jours après, à un dosage de contrôle sur une partie de l'échantillon maintenu à l'étuve à 50º C durant ce laps de temps.

La composition des cristaux mixtes est déterminée par analyse potentiométrique du chlorure et du bromure avec le nitrate d'argent en milieu N/50, légèrement nitrique, et en présence de Na_2SO_4, I0 H_2O (quelques grammes), condition essentielle pour obtenir des virages exacts.

Il se produit, en effet, dans ce mode de dosage, un décalage du saut de potentiel correspondant au bromure qui peut être assez important, le virage final (Total : Bromure + Chlorure)

.../...

demeurant toutefois exact. Ce décalage serait dû, d'après MULLER (39), à la formation de solutions solides AgCl - AgBr retardant l'apparition du saut de potentiel qui doit se produire lorsque tous les ions bromure en solution sont transformés en halogénure d'argent.

La présence de certains sels tels que $Ba(NO_3)_2$, Na_2SO_4 en s'opposant à la formation de ces solutions solides de sels d'argent, inhibe cet effet et permet de retrouver des résultats corrects, comme nous avons pu le vérifier lors d'essais systématiques effectués sur des échantillons témoins de composition bien établie par gravimétrie.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats numériques à l'appui des observations précédentes.

TABLEAU I.

Composition du mélange en cm3.		Cm3 $AgNO_3$ N/50 ajoutés sans Na_2SO_4		Cm3 $AgNO_3$ N/50 ajoutés en présence de Na_2SO_4	
KCl N/50	KBr N/50	Ier saut	2º saut	Ier saut	2º saut
I	IO	IO.8	II.0	IO.0	II.0
IO	IO	II.0	20.I	IO.IO	20.05
IO	I	I.I	II.05	I.0	II.0

L'ion ammonium a été également dosé par distillation de NH_3 et titrage acidimétrique en milieu N/IO en présence de rouge de méthyle.

Nous avons procédé, pour chaque solution solide, à trois dosages d'halogénures et trois dosages d'ammonium dont les résultats sont consignés dans le tableau II.

.../...

TABLEAU II.

Solution solide N°	Résultats des dosages Pourcentages pondéraux			Composition de la solution solide.			
				Pourcentage pondéral		Pourcentage moléculaire	
	Cl^- %	Br^- %	NH_4^+ %	NH_4Br	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4Cl
I	65.3	2.4	33.0	2.9	98.4	I.6	99.I
2	63.45	3.6	33.3	4.4	95.6	2.45	97.55
3	62.9	4.8	32.5	5.9	94.6	3.3	96.9
4	6I.55	6.6	32.2	8.0	92.7	4.5	95.85
5	58.65	I0.2	3I.3	I2.5	88.4	7.25	93.3
6	57.6	II.4	3I.3	I3.9	86.8	8.I	92.3
7	56.5	I2.6	3I.I	I5.45	85.I5	9.05	9I.3
8	50.8	I9.8	30.0	24.25	76.5	I4.85	85.65
9	48.05	22.8	29.05	27.95	72.35	I7.45	82.75
I0	44.95	25.8	29.5	3I.6	67.75	20.I5	79.35
II	37.6	35.7	27.0	43.75	56.6	29.8	70.5
I2	36.3	36.9	26.8	45.2	54.7	3I.05	68.85
I3	28.3	47.7	24.3	58.45	42.65	43.45	57.65
I4	I9.8	57.3	23.0	70.2	29.85	56.25	43.80
I5	I0.I	69.95	20.3	85.7	I5.0	76.6	24.4
I6	6.65	74.05	I9.8	90.75	I0.0	84.25	I6.9
I7	2.5	78.9	I8.3	96.7	3.75	94.I	6.65
I8	2.4	78.6	I8.8	96.3	3.6	93.4	6.4

D. - EXAMEN DES SOLUTIONS SOLIDES AUX RAYONS X.

Dans le seul but initialement de vérifier l'homogénéité des cristaux mixtes obtenus, nous en avons effectué une étude aux rayons X en utilisant la méthode des poudres de DEBYE-SCHERRER. Comme il s'agissait de structures relativement simples (réseaux cubiques centrés), les diagrammes obtenus nous permettaient de calculer facilement le paramètre a_o de la maille unitaire et nous avons pu établir avec certitude que ce paramètre suivait exactement la règle d'additivité de VEGARD (40) en

.../...

fonction de la composition. Ce fait confirme les conclusions de HAVIGHURST, MACK et BLAKE (36), basées sur la détermination de la maille d'une seule solution solide ce qui pouvait paraître insuffisant pour justifier l'application de la loi de VEGARD à ce système.

1) Mode opératoire :

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus au moyen du Cristallobloc de la Compagnie Générale de Radiologie comportant un tube pompé à foyer fin et à anticathode multiple. Nous avons utilisé pour nos essais, la radiation sensiblement monochromatique $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ du cuivre filtrée par un écran de nickel. Un régime de marche de 6 mA sous 35 kV permettait d'obtenir avec cet appareil, d'excellents clichés pour une durée d'exposition n'excédant pas trois heures.

La préparation examinée était obtenue en déposant sur une aiguille de verre fine enduite d'une pellicule de graisse à vide, une couche mince de cristaux parfaitement secs, soigneusement broyés au mortier d'agate.

Le film photographique (émulsion Kodirex) était disposé sur le pourtour d'une chambre de diffraction type D S 1 (C.G.R.) de 76,3 mm. de diamètre équipée d'un collimateur et d'un puits de plomb empêchant le voile de la surface sensible par le faisceau direct.

L'étalonnage de cette chambre était effectué au moyen d'une substance de référence de pureté garnatie et de maille parfaitement connue (en l'occurence NaCl, de paramètre $a_o = 5,62737$) ceci permettait de déterminer le facteur expérimental K_E de la chambre tenant compte des erreurs dues à l'imperfection de la chambre, au manque de connaissance exacte de la distance entre l'échantillon et le film et des modifications du film au cours du développement et du séchage. Ce facteur se déduit du quotient de l'angle de BRAGG théorique θ_T par la valeur de la distance expérimentale $l_{exp.}$ séparant deux raies symétriques pour un plan d'indices de MILLER h k l donnés

$$K_E = \theta_T / l_{exp.}$$

Cette distance l représente la longueur de l'arc 4 θ, puisque l'angle du rayon incident et du rayon réfracté est égal à 2 θ.

.../...

Nous avons effectué toutes les mesures de l sur nos clichés en utilisant un petit comparateur muni d'un vernier permettant d'apprécier le I/IO mm., les raies de diffraction ayant été soigneusement numérotées.

On pouvait alors, connaissant l, $\theta = K_E \times l$ et λ_{Cu} (I,538 Å pour K α), calculer, à l'aide de la formule de BRAGG

$$2 \; d \; \sin \theta = \lambda$$

l'équidistance d des plans réticulaires en fonction de θ et en déduire l'arête a_o de la maille unitaire du cristal.

Les deux sels NH_4Cl et NH_4Br cristallisent en effet à la température ordinaire, dans le système cubique centré, type CsCl, pour lequel on a

$$a_o = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

2) Résultats.

Au point de vue qualitatif nous signalerons d'abord que l'examen des clichés de poudre obtenus avec les dix-huit solutions solides NH_4Cl - NH_4Br que nous avions préparées, ne montraient qu'un seul système de raies de diffraction aussi fines et aussi nettes que dans le cas des sels purs. L'absence de raies secondaires et de raies dédoublées ou élargies constituait donc un critère de pureté et d'homogénéité des cristaux mixtes. Nous avons en outre vérifié que le recuit dans les conditions qui seront précisées plus loin (paragraphe F) n'apportait aucune modification dans la finesse et la position relative des raies ; ceci est d'ailleurs en accord avec les conclusions de HAVIGHURST, MACK et BLAKE (36).

Quant à nos déterminations quantitatives de la maille cristalline nous pensons qu'elles apportent une confirmation nécessaire aux conclusions de ces auteurs. Nos paramètres de maille sont très voisins des leurs pour les sels purs : 3,870 au lieu de 3,866 Å pour NH_4Cl et 4,049 au lieu de 4,047 Å pour NH_4Br. Ce léger décalage peut fort bien provenir de ce que nous avons travaillé sans étalon.

HAVIGHURST, MACK et BLAKE avaient estimé que ces solutions solides suivaient la règle d'additivité de VEGARD en déterminant seulement la maille d'une solution solide, à 34,5 moles% NH_4Cl ; sa longueur d'arête se plaçait juste sur la droite joignant les valeurs correspondant à chacun des sels purs. Il nous a semblé qu'une seule détermination n'était pas suffisante pour

.../...

vérifier l'application stricte d'une telle règle, d'autant plus que la déviation des réseaux par rapport à la règle de VEGARD n'a rien d'exceptionnel. On constate en effet, surtout dans le cas de solutions solides métalliques, des contractions ou des dilatations de la maille qui peuvent atteindre 0,11 %, comme par exemple dans les solutions solides Cu - Ni étudiées par OWEN et PICKUP (41).

TABLEAU III.

Solution solide N°	Moles % NH_4Br	Valeur de a_o en Å	Observations.
NH_4 Cl	0	3.870	3 clichés identiques
1	1.6	3.864	
4	4.5	3.874	
7	9.05	3.884	
9	17.45	3.904	
10	20.15	3.909	
11	29.8	3.919	2 clichés identiques
12	31.05	3.929	
13	43.45	3.954	
14	56.25	3.974	
15	76.6	4.014	
16	84.25	4.014	après recuit
17	94.1	4.024	
18	93.4	4.029	
NH_4 Br	100	4.049	2 clichés identiques

Nous reproduisons dans le tableau III et la courbe de la figure 23, page 43, les résultats de notre étude aux rayons X sur les diagrammes que nous avons dépouillés. Ces valeurs représentent la moyenne de trois valeurs calculées pour chaque cliché, en choisissant sur celui-ci les raies correspondant aux plans d'indices (211), (300) et (321).

.../...

surtout dans le cas de solutions solides métalliques, des contractions ou des dilatations de la maille comme par exemple pour les alliages Cu-Ni(4I).

E. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES SOLUTIONS SOLIDES.

1) Tracé des courbes.

Les I8 solutions solides dont la composition figure au tableau II ont été étudiées. Pour chacune d'elles et pour chacun des sels purs, nous avons toujours tracé au moins deux courbes d'analyse thermique différentielle, l'une au refroidissement, l'autre au réchauffement, en explorant une zône de température s'étendant au moins de +I5º à -65º C, à la vitesse moyenne d'un degré par minute, et dans les conditions précisées au chapitre III. Les figures 3 à 6, pages 29 et 30, et I3 à 22, pages 4I et 42, donnent un aperçu de l'allure des courbes obtenues et de l'intensité des phénomènes observés.

2) Interprétation des courbes d'analyse thermique différentielle.

Etant donné l'étalement de la transformation et sa faible intensité pour certaines solutions solides, étant donné également le phénomène d'hystérèse notable entre les accidents des courbes de refroidissement et ceux des courbes d'échauffement, il devient très difficile de parler, pour ces cristaux mixtes, de température de transition ; il est tout au plus permis de repérer des températures moyennes. En fait, ce qu'il importait surtout de connaître, c'était le sens de l'évolution de la transition dans les cristaux mixtes et non pas des températures très précises de transformation, qui, nous l'avons vu, n'ont déjà plus grande signification lorsqu'il s'agit de transformations diffuses. Si on prend alors pour températures de transition celles qui correspondent aux maxima des courbes d'analyse thermique tracées soit à l'échauffement, soit au refroidissement, on obtient, en portant ces températures en fonction de la composition, deux courbes d'allure identique (Fig. 24 et 25, page 44) mais décalées en température par suite de l'hystérèse, et la courbe moyenne (Figure 26, page 45) nous donne déjà une indication raisonnable sur l'évolution de la transition dans les cristaux mixtes. Comme la transformation apparaît beaucoup plus étalée pour les solutions solides que pour les sels purs, il nous a semblé encore plus légitime de faire la moyenne arithmétique entre les températures de début et de fin de l'anomalie observée sur chaque courbe d'analyse thermique et de faire à nouveau la moyenne des valeurs ainsi obtenues pour le chauffage et le refroidissement. On obtient alors par ce procédé de calcul la courbe de la figure 27, page 45 qui ne diffère pas sensiblement de celle de la figure 26, page 45.

.../...

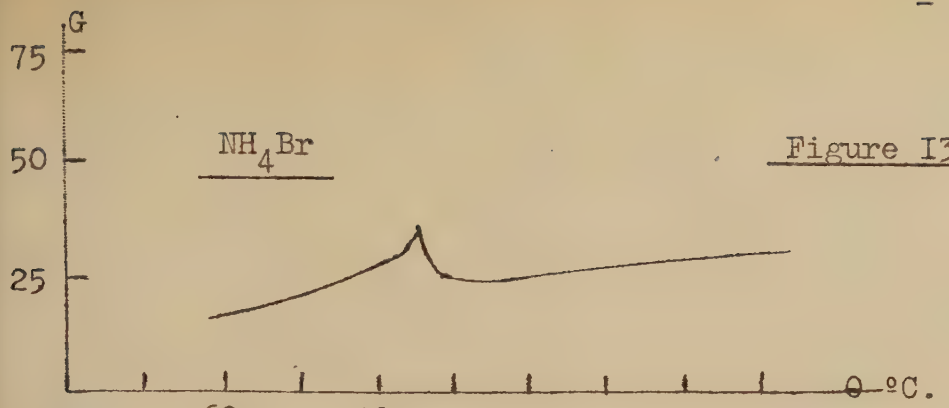


Figure I3.

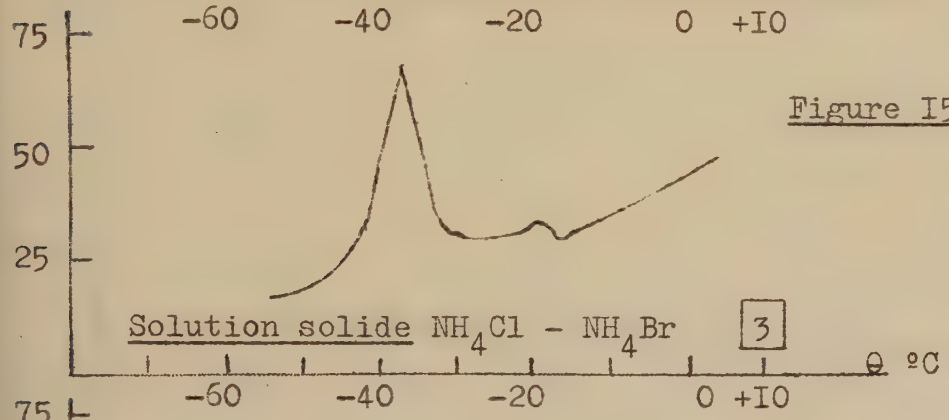


Figure I5.

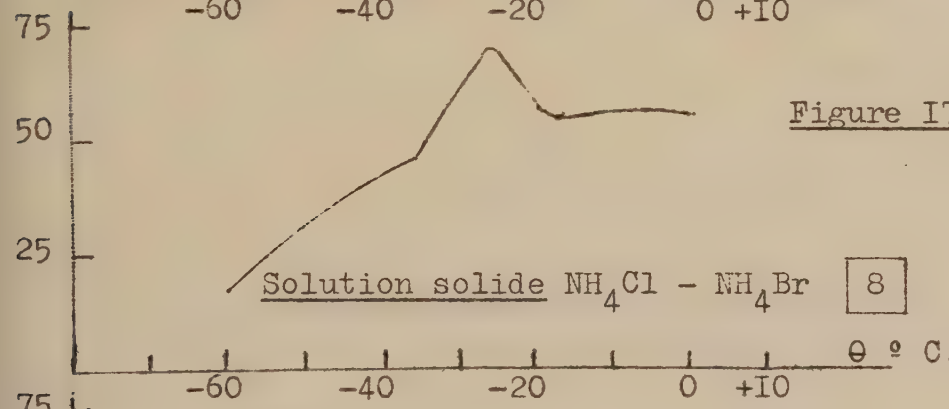


Figure I7.

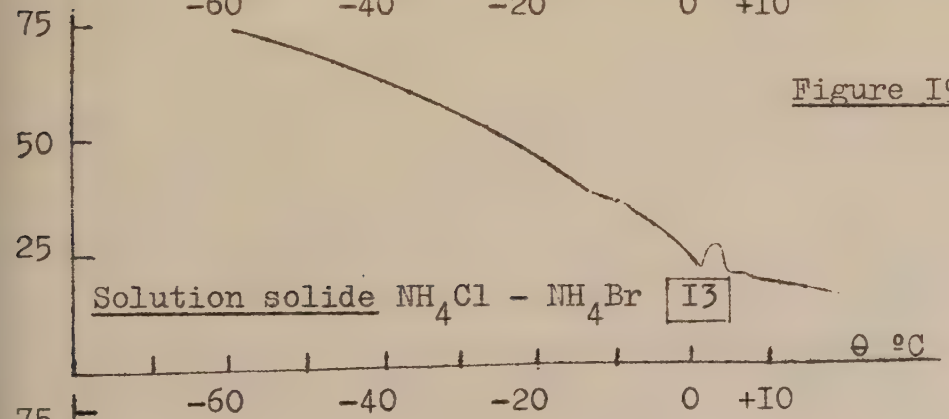


Figure I9.

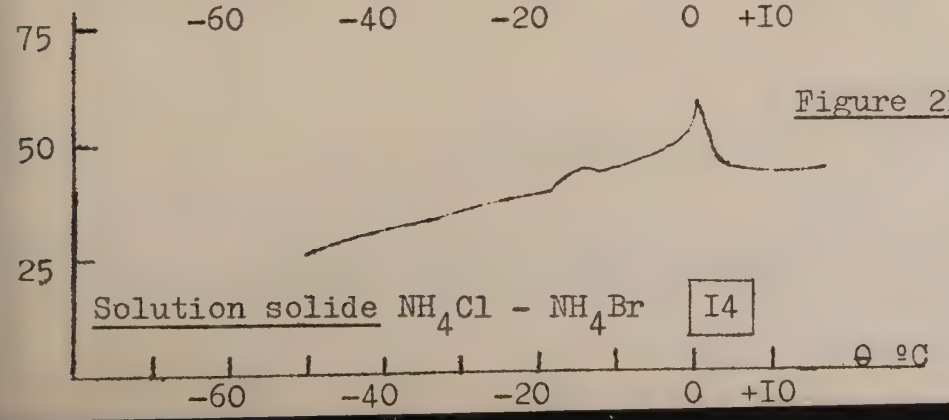


Figure 2I.

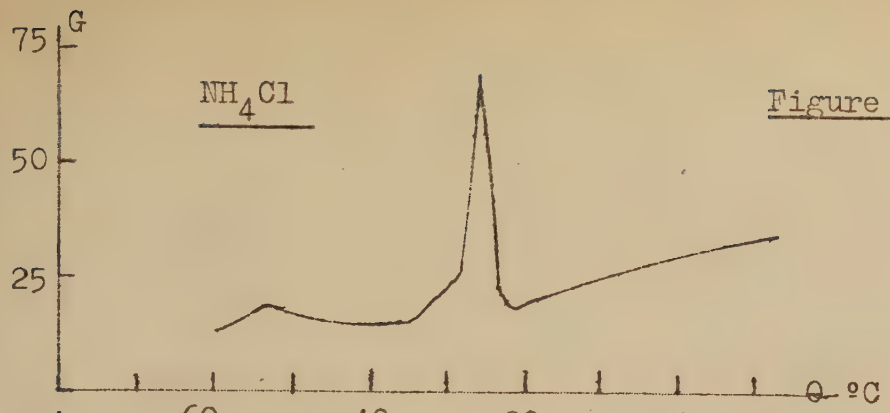


Figure I4.

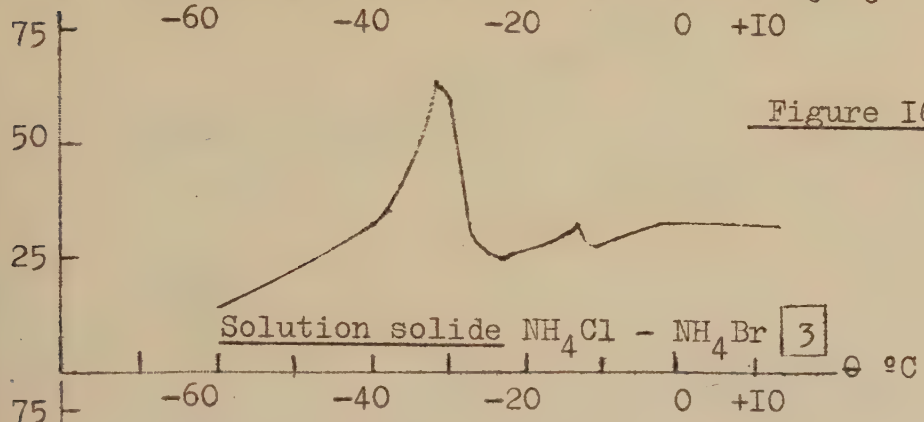


Figure I6.

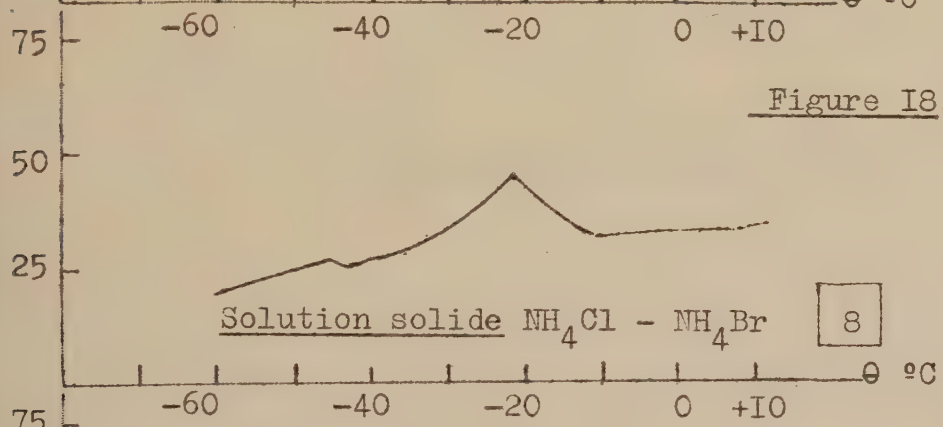


Figure I8.

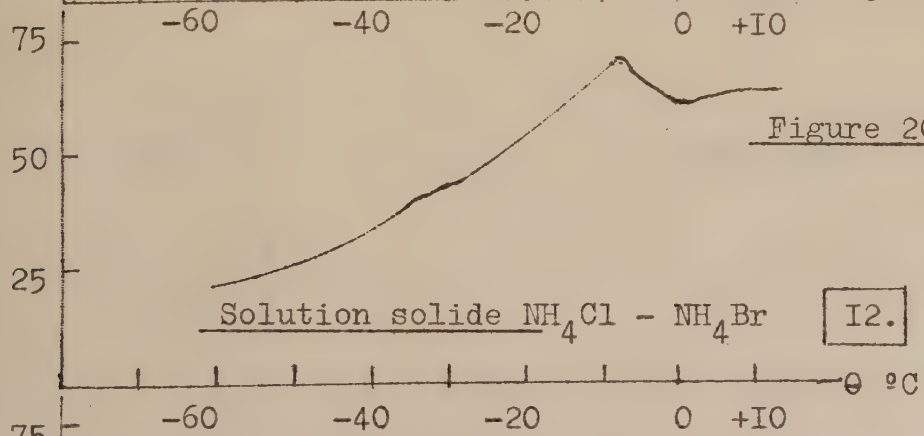


Figure 20.

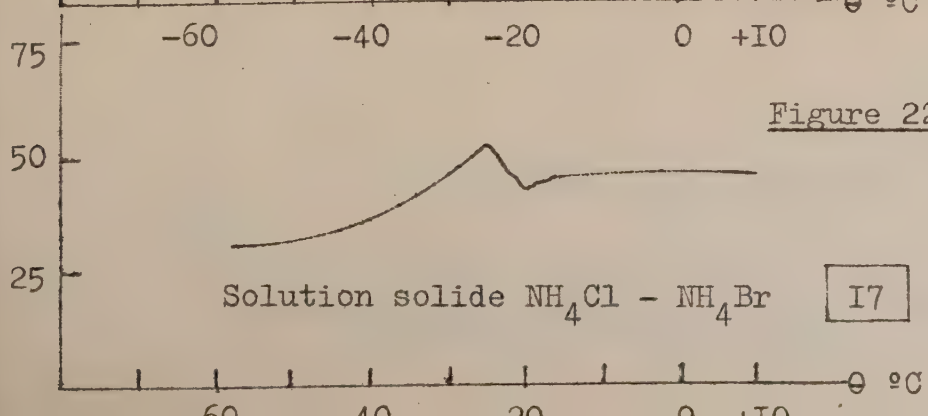


Figure 22.

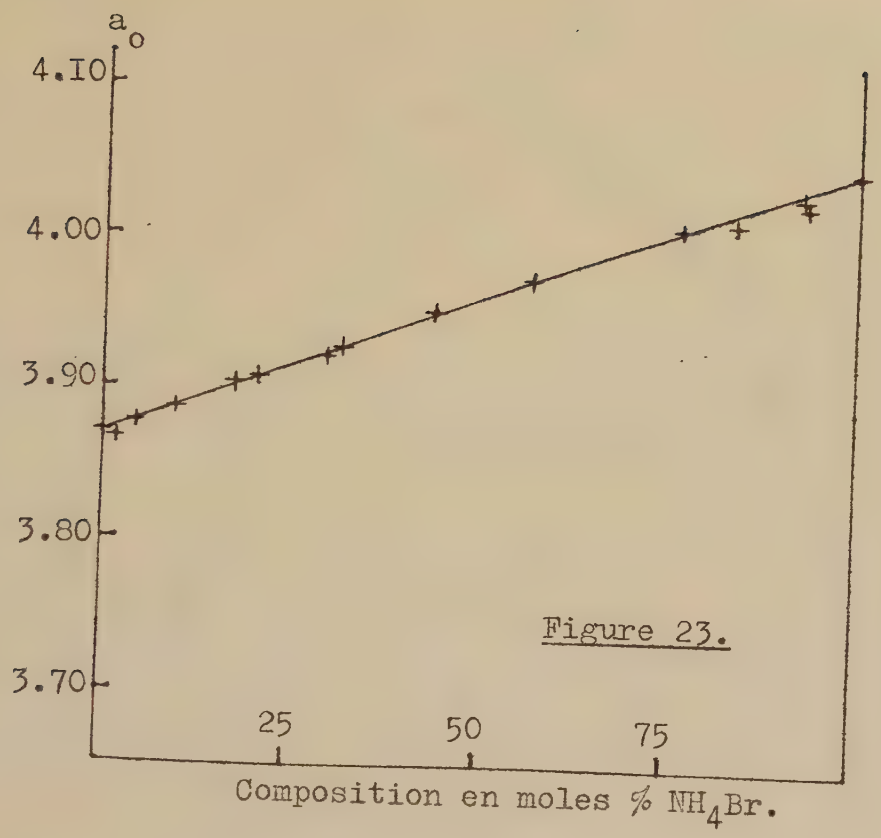


Figure 23.

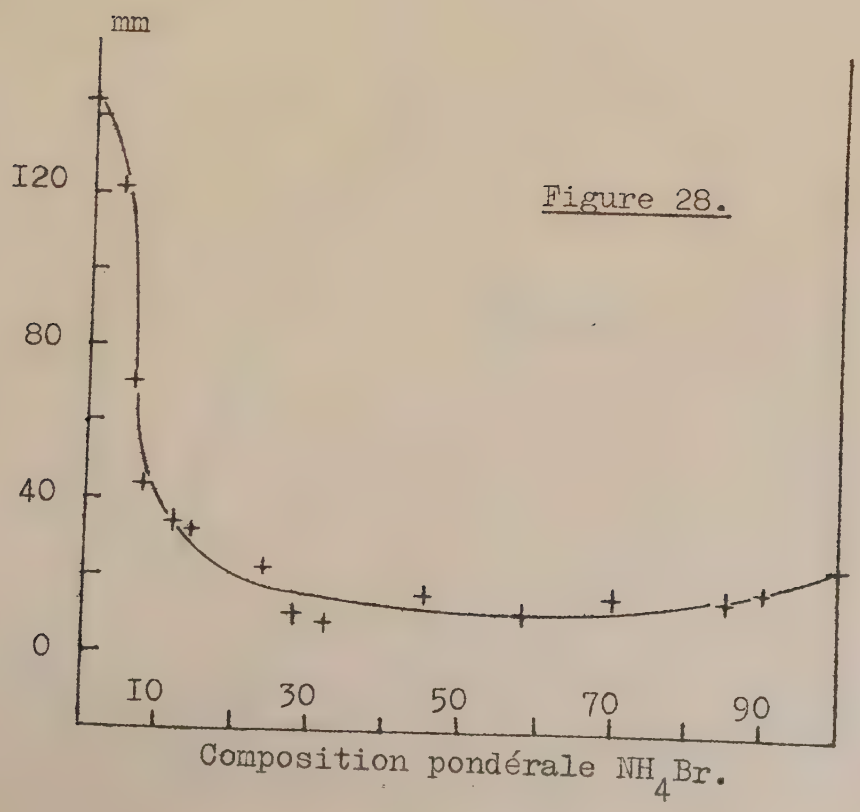


Figure 28.

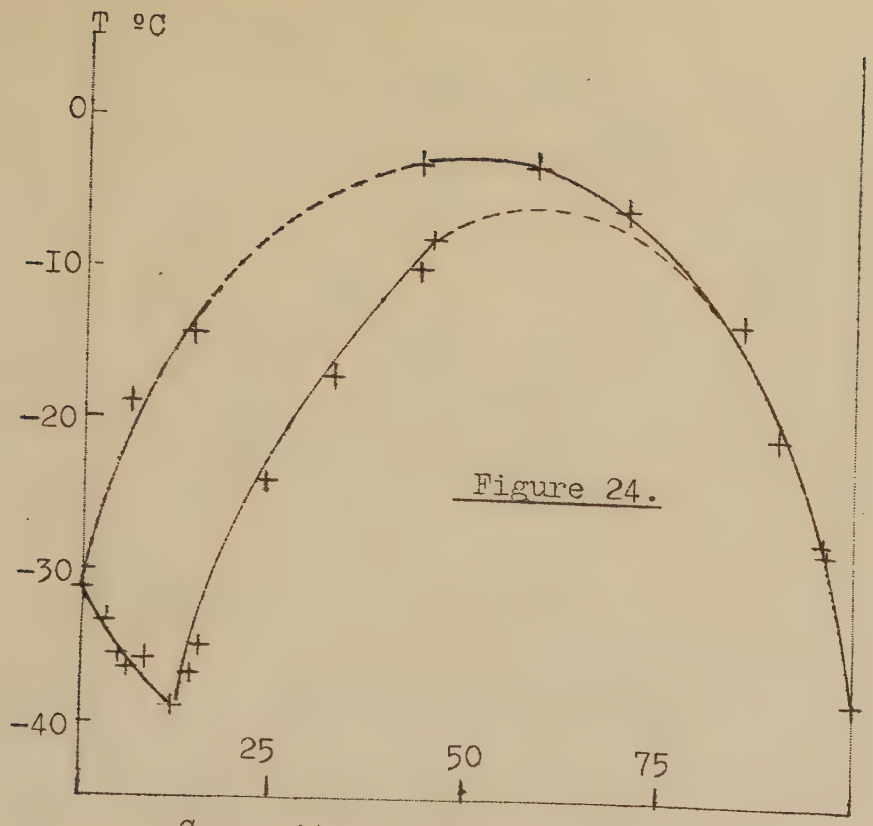


Figure 24.

Composition pondérale en NH_4Br.

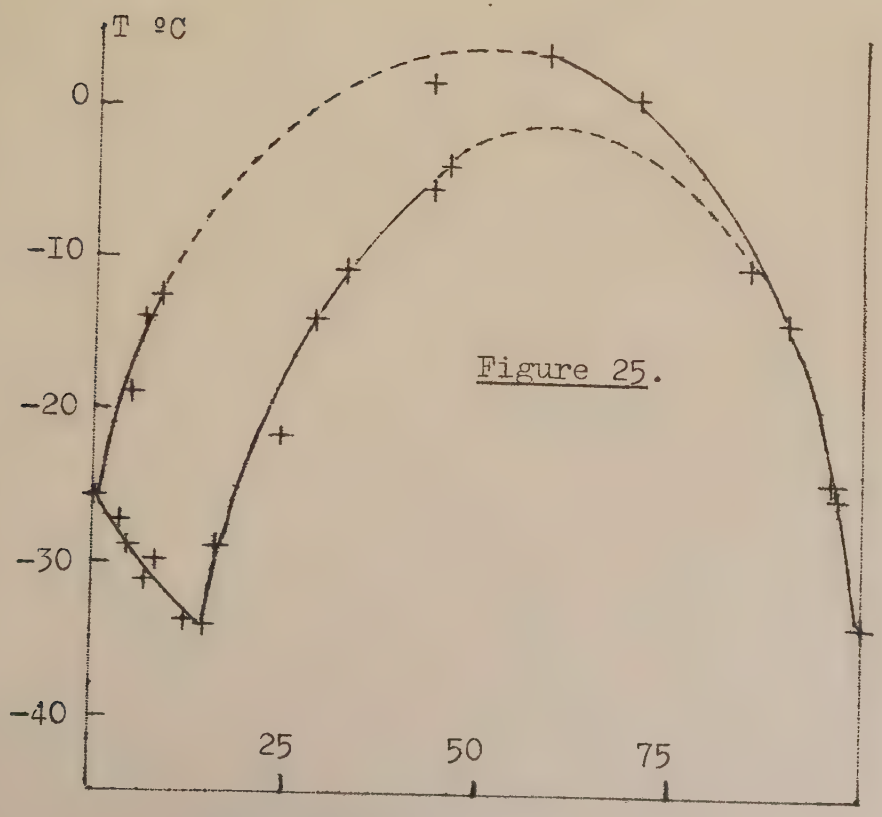


Figure 25.

Composition pondérale en NH_4Br.

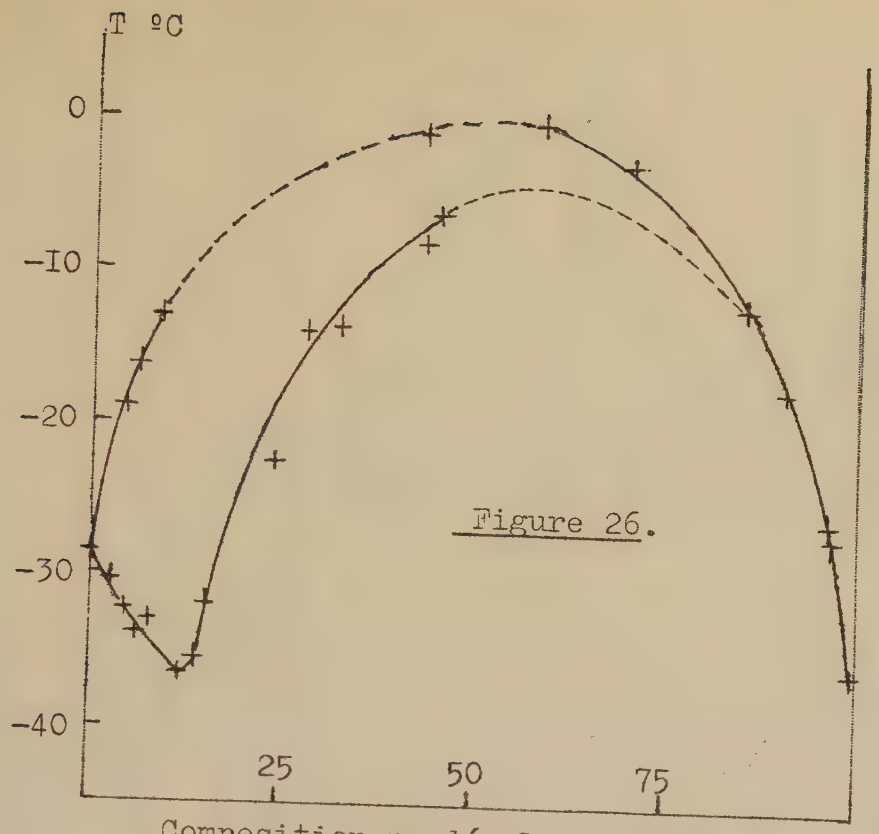


Figure 26.

Composition pondérale en NH_4Br.

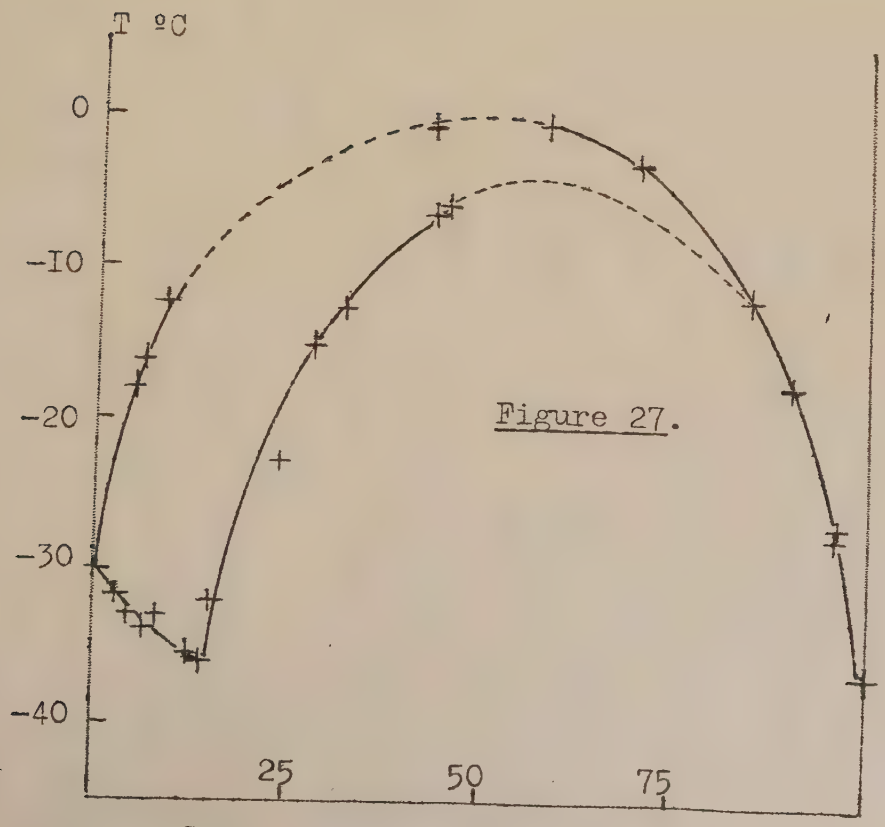


Figure 27.

Composition pondérale en NH_4Br.

TABLEAU IV.

Solution solide N°	POINTS de TRANSITION												Observations
	Observés					Calculés							
	Refroidissement		Réchauffement		Moyens	Refroidissement			Réchauffement			Moyens	
	Fig		Fig			θ de début	θ de fin	θ de transf	θ de début	θ de fin	θ de transf		
NH_4Cl	4	-3I.0	3	-25.8	-28.4	-25.0	-38.0	-3I.5	-38.0	-20.0	-29.0	-30.25	M.D. = mal déterminé
NH_4Cl		-3I.8	I4	-25.5	-28.65	-23.0	-40.0	-3I.5	-37.0	-2I.0	-29.0	-30.25	après recuit de 800 h. à 285° C.
1		-33.5		-27.4	-30.45	-27.4	-43.0	-35.2	-36.0	-20.0	-28.0	-3I.6	
		-33.0		-27.0	-30.0	-25.0	-46.0	-35.5	-36.0	-20.0	-28.0	-3I.75	après recuit de 720 h. à 285° C.
2		M.D -35.6		-I9.0 -29.2	-I9.0 -32.4	M.D. -29.0	M.D. -42.6	M.D. -35.8	-20.0 -40.0	-I6.0 -20.0	-I8.0 -30.0	-I8.0 -32.9	
3	I5	-I9.0 -36.5	I6	-I4.0 -3I.3	-I6.5 -33.9	-I6.0 -28.0	-22.0 -45.5	-I9.0 -36.75	-I6.0 -38.0	-II.0 -24.0	-I3.5 -3I.0	-I6.25 -33.9	
4		M.D. -36.0		-I2.6 -30.0	-I2.6 -33.0	M.D. -27.0	M.D. -42.0	M.D. -34.5	-I6.0 -44.0	- 9.0 -I8.0	-I2.5 -3I.0	-I2.5 -32.75	

.../...

TABLEAU IV (suite 1)

Solution solide N°	POINTS de TRANSITION												Observations
	Observés					Calculés							
	Refroidissement		Réchauffement		Moyens	Refroidissement			Réchauffement			Moyens	
	Fig		Fig			θ de début	θ de fin	θ de transf	θ de début	θ de fin	θ de transf		
5		M.D.		-I4.0		M.D.	M.D.	M.D.	-I8.0	-I0.0	-I4.0		M.D. = mal déterminé
		-39.0		-34.0	-36.5	-26.0	-47.0	-36.5	-42.0	-26.0	-34.0	-35.25	
		M.D.		-I4.0		M.D.	M.D.	M.D.	-I8.0	-I2.0	-I4.5		Après recuit 24 h. à 225° C.
		-39.0		-34.5	-36.75	-29.0	-44.0	-36.5	-47.0	-22.0	-34.5	-35.5	
6		-I4.5		M.D.		-I0.0	-I9.0	-I4.5	M.D.	M.D.	M.D.		
		-36.8		-34.5	-35.65	-28.0	-42.6	-35.3	-42.3	-30.3	-36.3	-35.3	
7		M.D.		-I3.0		M.D.	M.D.	M.D.	-I8.0	- 8.0	-I3.0		
		-35.0		-29.0	-32.0	-23.0	-47.0	-35.0	-38.0	-20.0	-29.0	-32.0	
8	I7	-25.3	I8	-2I.8	-23.55	-I7.0	-36.0	-26.5	-3I.0	-I2.0	-2I.5	-24.0	
		-23.0		-2I.2	-22.I0	-2I.0	-28.0	-24.5	-35.0	- 7.0	-2I.0	-22.75	Après recuit 265 h. 275° C.
9		M.D.		-I4.0	-I4.0	-I0.0	-20.0	-I5.0	-23.0	- 7.6	-I5.3	-I5.I5	
I0		-I7.0		-I0.8	-I3.9	-I0.0	-23.0	-I6.5	-I5.0	- 3.0	- 9.0	-I2.75	

.../..

TABLEAU IV (suite 2).

Solution solide N°	POINTS de TRANSITION. Observés: Refroidissement Fig	Refroidissement	Réchauffement Fig	Réchauffement	Moyens	Calculés: Refroidissement θ de début	θ de fin	θ de transf	Réchauffement θ de début	θ de fin	θ de transf	Moyens	Observations
I1		- 3.0		+ I.6	- 0.7	+ 4.0	-II.0	- 3.5	- I.0	+ 5.0	+ 2.0	- 0.75	M.D. = mal déterminé
		- 9.6		- 5.5	- 7.55	+ 3.6	-20.0	- 8.2	-II.5	+ 2.0	-4.75	- 6.45	
I2	20	- 8.0		- 4.0	- 6.0	- I.0	-I5.0	- 8.0	-I2.0	+ 4.3	-3.85	- 5.9	
		M.D.		- 3.8		M.D.	M.D.	M.D.	-I2.0	+ 5.0	- 3.5		Après recuit 265 h. à 275°C
I3		- 3.0	I9	+ 3.3	+ 0.I5	+ I.6	-I0.0	- 4.2	+ I.0	+ 5.0	+ 3.0	- 0.6	
I4		- 5.5	2I	+ 0.5	- 2.5	0	-II.6	- 5.8	- 4.0	+ 5.0	+ 0.5	- 2.65	
I5		-I3.0		-I0.5	-II.75	- 3.0	-22.0	-I2.5	-I7.0	- 5.0	-II.0	-II.75	
I6		-20.5		-I4.0	-I7.25	-I3.0	-27.0	-20.0	-22.0	- 7.0	-I4.5	-I7.25	
		-I8.8		-I4.0	-I6.4	-I3.0	-27.0	-20.0	-23.0	- 7.0	-I5.0	-I7.5	Après recuit de 24 h. à 225° C.

.../...

TABLEAU IV (suite 3).

Solution solide N°	POINTS de TRANSITION. Observés: Refroidissement Fig	Refroidissement	Réchauffement Fig	Réchauffement	Moyens	Calculés: Refroidissement θ de début	θ de fin	θ de transf	Réchauffement θ de début	θ de fin	θ de transf	Moyens	Observations
I7		-27.6	22	-24.5	-26.05	-24.5	-32.0	-28.25	-34.6	-20.0	-27.3	-27.75	M.D. = mal déterminé
I8		-28.0		-25.5	-26.75	-I9.0	-36.6	-27.8	-32.0	-I9.0	-25.5	-26.65	
		-28.5		-25.5	-27.0	-I9.0	-36.6	-27.8	-37.0	-I5.0	-26.0	-26.9	Après recuit de 720 h. à 285° C.
NH_4Br	6	-37.0	5	-34.0	-35.5	-32.0	-42.0	-37.0	-42.0	-30.0	-36.0	-36.5	
		-37.8	I3	-34.0	-35.9	-32.0	-43.0	-37.5	-44.0	-28.0	-36.0	-36.75	Après recuit de 800 h. à 285° C.

.../...

3) Résultats.

Nous avons rassemblé dans le tableau IV toutes données numériques déduites de nos courbes d'analyse thermique différentielle et qui nous ont permis de tracer les courbes des figures 24 à 27, pages 44 et 45, comme nous venons de l'expliquer.

Nous ne croyons pas inutile, puisque nous ne reproduisons pas toutes nos courbes d'analyse thermique, de donner une idée de l'anomalie observée en chiffrant l'amplitude de l'accident par la valeur en mm. du déplacement du spot du galvanomètre. Ceci ne rend pas exactement compte de l'intensité de la transformation mais plutôt de son étalement car plus celui-ci est important, moins le saut de capacité calorifique est élevé. Le tableau V ci-dessous et la figure 28, page 43 rendent alors compte de la variation de l'amplitude de l'accident avec la composition. (Dans le cas où il y avait deux anomalies sur les courbes, nous n'avons fait figurer, dans le tableau V, que celle qui correspond à la température la plus basse.

TABLEAU V.

Nº de la solution solide	Amplitude de l'accident	Nº de la solution solide	Amplitude de l'accident
NH_4Cl	I45	I0	9
2	I2I	I2	I6
3	70	I3	I2
4	44	I4	I5
5	34	I5	I5
6	32	I6	I8
8	22	NH_4Br pur	24
9	11		

De l'examen de tous ces résultats et de toutes nos courbes d'analyse thermique il se dégage d'ores et déjà comme faits expérimentaux, les points suivants :

a) pour chacun des deux sels purs nous avons retrouvé des transformations de même importance et à des températures très voisines de celles indiquées par la littérature;

.../...

b) les solutions solides présentent toutes, au moins une zône de transition et quelquefois deux, à des températures nettement différentes de celles des sels purs;

c) lorsqu'une solution solide présente deux transformations, l'une d'elle est beaucoup plus marquée que l'autre;

d) l'hystérèse thermique est assez importante et l'on note toujours quelques degrés d'écart entre le phénomène observé au refroidissement et au réchauffement;

e) la transformation est toujours plus étalée et moins intense pour les solutions solides que pour les sels purs.

D'autre part, si l'on examine les courbes des figures 26 et 27, page 45, on voit que les "points" moyens de transition des solutions solides se placent sensiblement sur une courbe d'allure parabolique, présentant un maximum pour une solution solide de composition pondérale voisine de 50 %. Mais, de plus, il semble y avoir dédoublement de la transformation pour les solutions riches en chlorure et pour tout ce domaine correspondant au dédoublement, c'est la transformation se produisant à la plus basse température qui donne lieu au phénomène le plus important.

Cette dernière passe par un minimum correspondant à une teneur d'environ I5 % en NH_4Br, à une température nettement inférieure au point de transition du NH_4Cl pur.

Si cette portion de courbe a été facile à tracer grâce à un grand nombre de points très nets, la portion supérieure est beaucoup plus imprécise, aussi nous l'avons prudemment représentée en pointillé dans le domaine où nous manquions de certitude dans l'interprétation des très faibles inégalités de la courbe d'analyse thermique différentielle.

F. - INFLUENCE DU RECUIT.

On peut toujours craindre qu'une solution solide préparée par cristallisation à partir d'une solution saline aqueuse ne soit pas absolument homogène et que cette hétérogénéité "microscopique" introduise des perturbations dans l'observation des transformations du solide. On peut également se demander, d'après ce qui a été observé par certains auteurs, par exemple V. HOVI (42),(43) sur l'évolution des chaleurs de formation des cristaux mixtes KCl - KBr en fonction du temps après recuit et trempe, si

.../...

les phénomènes de vieillissement ne doivent pas être pris en considération dans l'étude des transitions d'ordre supérieur.

Ces doutes nous ont alors amené à faire subir à quelques-unes de nos solutions solides, d'une part des recuits relativement courts, dans l'espoir de les rendre plus homogènes au cas où elles ne l'auraient pas été suffisamment au moment de leur obtention, et d'autre part, des recuits prolongés à température plus élevée susceptibles de modifier peut-être les positions des ions dans le réseau.

1) Recuits d'homogénéisation.

Dans le cas de deux solutions solides de compositions très différentes (5 et I6), nous avons tracé dans des conditions expérimentales identiques, des courbes d'analyse thermique différentielle au refroidissement et au réchauffement avant et après un recuit de 24 h. à 225º C (en tube scellé, au four électrique). Ce traitement, comme le montre les résultats consignés dans le tableau IV, n'apporte pas de modification sensible dans les résultats. Ceci confirme en outre, les observations de CRENSHAW et RITTER qui avaient constaté la même température de transformation pour deux échantillons de cristaux mixtes préparés de façon différente et dont l'un d'eux avait été soumis à un recuit d'homogénéisation de I2 h. à I80º C.

2) Recuits prolongés.

Nous avons alors effectué des recuits plus prolongés et à des températures plus élevées, à la fois sur des solutions solides de compositions diverses (Nº 1, 8, I2 et I8), et sur les sels purs. On a ainsi porté lentement les cristaux en tube scellé à une température de 275º à 285º C; maintenu cette température de 300 à 800 heures et laissé refroidir naturellement. Ce ne sont pas là exactement des traitements analogues à ceux de HOVI qui faisait suivre le chauffage prolongé d'un refroidissement rapide pour conserver par trempe la structure de haute température. Dans chaque cas, on a vérifié par des dosages que ce chauffage n'avait pas altéré la composition de la solution solide. En ce qui concerne les solutions solides on constate (Tableau IV) que ces recuits prolongés n'apportent pas de modification sensible dans les courbes d'analyse thermique différentielle. Les figures I3 et I4, pages 4I et 42, relatives à des courbes de réchauffement des sels purs recuits à 285º C pendant 800 heures, sont très semblables aux figures 5 et 3, pages 29 et 30, correspondant aux mêmes sels n'ayant pas subi de traitement thermique.

.../...

Nous pouvions donc conclure de ces quelques essais que le recuit d'homogénéisation ne s'imposait pas pour notre étude. Quant à l'éventualité d'une modification de structure résultant d'un chauffage prolongé nous ne pouvons rien affirmer de définitif ; il se peut que notre refroidissement ait été trop lent pour empêcher une réorganisation graduelle de la distribution ionique ; il se peut aussi que notre dispositif d'analyse thermique différentielle ait été trop peu sensible pour déceler de faibles modifications de cette distribution. Il nous apparaît cependant que des essais systématiques de trempe des cristaux mixtes seraient intéressants à reprendre en liaison avec les études des transitions d'ordre supérieur car ils pourraient sans doute permettre de distinguer entre celles qui sont justiciables de l'application des transitions ordre-désordre, et celles qui cadrent mieux avec les transitions vibration-rotation (voir chapitre VIII).

.../...

CHAPITRE V.

-----=o=-----

ETUDE DU SYSTEME IODURE D'AMMONIUM - IODURE DE POTASSIUM.

A. - TRANSFORMATIONS DE L'IODURE D'AMMONIUM.

La littérature nous indique que l'iodure d'ammonium présente une transformation polymorphique du premier ordre à une température mal précisée oscillant de -5,9º C à -I7,5º C, suivant les auteurs et en outre, une transformation polymorphique diffuse au voisinage de -40º C.

La transformation du premier ordre qui correspond au passage d'un réseau cubique du type CsCl au type NaCl, stable à température ordinaire, se situe pour SCHEFFER (44) entre -I7,2ºC et -I5,6º C, ce que viennent confirmer partiellement les résultats dilatométriques de BRIDGMAN (45) qui révèlent une anomalie à -I7,5º C. Contrairement aux résultats de BRIDGMAN , SIMON, SIMSON et RUHEMAN (26) en mesurant les chaleurs spécifiques vraies de NH_4I, entre -70º C et la température ambiante, trouvent que la chaleur spécifique commence à croître lentement à environ -20º C, comme c'est toujours le cas juste avant un point de transformation mais que la transformation proprement dite ne s'effectue que vers -I2,5º C environ. Enfin, les mesures de GUILLIEN (46) ont fixé à -5,9º C la température à laquelle on peut noter une variation brusque de la constante diélectrique qu' accompagne un phénomène d'hystérèse thermique.

Quant à la transformation diffuse elle semblerait être due au passage d'un réseau quadratique à un réseau cubique du type CsCl. Elle a été mise en évidence par SIMON, SIMSON et RUHEMAN (26) qui ont observé à -42,5º C un maximum de chaleur spécifique. Ce résultat est donc en bon accord avec celui de KLUG et JOHNSON (IO) qui, par analyse thermique différentielle ont trouvé -4I,6º C pour température de transition de NH_4I. Par dilatométrie SMITS et TOLLENAAR (47) ont constaté un comportement anormal entre -62º C et -39º C comme l'avaient déjà fait SMITS et MULLER (48) par la même méthode. Enfin, GUILLIEN (46) décèle dans ce cas, un maximum très aigü de la constante diélectrique à -28,5º C.

.../...

Il était intéressant de rechercher ce que deviennent les transformations de l'iodure d'ammonium dans les solutions solides et en particulier dans le système NH_4I - K I dont la miscibilité est totale à l'état solide (36).

Comme nous l'avons vérifié expérimentalement l'iodure de potassium ne révèle aucune transformation dans le domaine de température que nous explorons. Nous nous trouvions donc en présence d'un système dont un seul des constituants de base présente des transformations, on pouvait donc se demander si les cristaux mixtes manifesteraient encore des transitions, si les températures de ces dernières se modifieraient en fonction de la composition des cristaux, s'il se produirait un phénomène de dédoublement analogue à celui constaté pour le système NH_4Cl -NH_4Br.

Bien que l'on trouve très peu de données dans la littérature sur de tels systèmes nous pouvons néanmoins rappeler deux études qui ont quelque rapport avec le cas que nous allons étudier. Il s'agit du travail de PERLICK (49) sur les solutions solides CH_4-Ar et de l'étude du système CH_4 - Kr effectuée par EUCKEN et VEITH (50). Dans le premier cas où il n'y a que miscibilité partielle (les domaines de formation des cristaux mixtes demeurant néanmoins relativement grands), comme dans le second où l'on a affaire à une série continue de solutions solides sans lacune de miscibilité, on constate que de faibles pourcentages de gaz rares ajoutés suffisent pour transformer la pointe aigüe de la courbe Cp en fonction de T du méthane, en un maximum arrondi repoussé vers une température sensiblement inférieure, le phénomène disparaissant avec une adjonction plus importante de gaz rare à environ I5 %.

B. - OBTENTION ET DOSAGE DES SOLUTIONS SOLIDES NH_4I - K I.

1) Préparation.

Nous nous sommes heurté ici à quelques difficultés dans la préparation de nos produits. La voie sèche devant, en effet, être écartée à cause des risques de décomposition, nous avons, comme dans le premier système, préparé nos solutions solides par cristallisation à partir de la solution aqueuse du mélange des sels ; mais nous avons dû, pour obtenir des produits corrects, exempts d'iode libre, construire un appareillage qui nous permette d'effectuer toutes les phases de la préparation (dissolution des sels, filtration, cristallisation, essorages, lavages) entièrement à l'abri de l'air et sous courant d'azote. Ce dispositif est représenté sur la figure 29, page 59).

Pour chaque préparation on purge tout d'abord l'appareil à l'aide d'un courant d'azote, après introduction des quantités pesées de sels. Puis, sans interrompre le débit de gaz, on

introduit par la tubulure latérale du ballon, une quantité convenable d'eau bidistillée préalablement dégazée et amenée à une température de 50º - 60º C. Après complète dissolution des sels, on envoie de la vapeur d'eau dans la jaquette entourant les tubulures reliant le ballon au dispositif de filtration et après avoir relié l'appareillage à la canalisation de vide, on filtre par siphonage la solution de sels sur verre fritté. Le filtrat recueilli dans l'erlenmeyer est alors abandonné à la cristallisation qui s'effectue sous courant d'azote dépoussiéré. La cristallisation terminée, on filtre rapidement sur un creuset de verre fritté de grand diamètre et de porosité 3 pour séparer les cristaux déposés des eaux-mères, essore, lave une fois à l'eau bidistillée dégazée, puis essore de nouveau à fond. On sèche grossièrement la masse des cristaux par un courant d'azote sec, puis on les fait sécher, étalés en couche mince sur un verre de montre dans un dessicateur à vide phosphorique jusqu'à parfaite siccité.

Moyennant ce dispositif et ces quelques précautions, nous avons obtenu une série de solutions solides de grande pureté se présentant sous forme de cristaux parfaitement blancs.

2) Dosage.

La distillation de NH_3 après déplacement par NaOH concentrée et le titrage acidimétrique en milieu N/IO, nous fournissent la teneur en NH_4^+. La potentiométrie, en milieu N/IO, avec $AgNO_3$ donne la quantité totale d'iodure.

Le tableau VI ci-dessous, résume nos résultats analytiques obtenus en prenant la moyenne de 3 dosages sur chaque solution solide.

TABLEAU VI.

Solution solide Nº	Composition. Pourcentages pondéraux		Pourcentages moléculaires	
	K I	NH_4I	K I	NH_4I
NH_4I	0	IOO	0	IOO
1	2	98	I.75	98.25
2	4.5	95.5	3.95	96.05
3	6	94	5.30	94.70
4	I2	88	IO.65	89.35
5	35	65	32.0	68.0
6	58	42	54.65	45.35
7	80	20	77.75	22.25
8	94	6	93.20	6.80
K I	IOO	0	IOO	0

.../...

C. - EXAMEN DES SOLUTIONS SOLIDES AUX RAYONS X.

Afin surtout de verifier l'homogénéité des cristaux mixtes obtenus, nous avons effectué sur ces produits des diagrammes de poudre qui nous ont permis par surcroît de déterminer la variation de la maille cristalline en fonction de la composition.

Nous avons utilisé le même tube générateur de rayons X que dans les examens décrits au chapitre précédent mais en remplaçant la chambre de diffraction habituelle (type D S 1) par une chambre type Seeman-Bohlin de 60 mm. de diamètre associée à un monochromateur à cristal courbe de Guinier (Modèle C.G.R.). La réflexion sélective sur la lame de quartz courbe permet d'obtenir des radiations X beaucoup mieux sélectionnées, et des clichés à peu près dénués de fond continu ce qui est très avantageux pour distinguer les raies faibles éventuelles pouvant provenir d'impuretés ou d'hétérogénéités des cristaux. Par ailleurs, ce montage a l'avantage d'être deux fois plus dispersif pour un même diamètre de chambre que le dispositif habituel, et les raies très fines obtenues rendent les mesures plus précises. Toutefois, pour les mêmes caractéristiques de tube que celles décrites précédemment, il nous a fallu porter le temps de pose à 8 heures pour obtenir des clichés suffisamment lisibles.

Les huit solutions solides examinées ainsi sont parfaitement homogènes, aucune raie secondaire, même faible, aucun élargissement des raies ne permet de douter que l'on ait affaire à des réseaux uniques et dont la maille varie régulièrement en fonction de la composition. Il est d'ailleurs heureux que l'on ait pu obtenir directement de tels cristaux mixtes par simple cristallisation car il aurait été pratiquement impossible de leur faire subir un recuit d'homogénéisation qui les eut décomposés.

En possession de ces diagrammes il nous était facile de calculer le paramètre de la maille en fonction de la composition et de voir si nos résultats étaient en accord avec ceux de HAVIGHURST, MACK et BLAKE (36) ; ces auteurs avaient en particulier déterminé la maille de trois solutions solides NH_4I - K I (cristaux à I,5; 30,6 et 84,2 % K I) et celle de chacun des sels purs. A la température ordinaire tous ces cristaux appartiennent au système cubique faces centrées (type NaCl) et en effectuant les calculs d'après les valeurs des distances lues sur chaque cliché pour les plans d'indices (200) (220) et (420) on trouve pour l'arête du cube de la maille unitaire les valeurs de a_o consignées dans le tableau VII.

.../...

TABLEAU VII.

Solution solide Nº	Moles % NH_4 I	Valeur de a_o en Å
NH_4 I	100	7.257
1	98.25	7.255
2	96.05	7.235
3	94.70	7.243
4	89.35	7.220
5	68.0	7.182
6	45.35	7.137
7	22.25	7.100
8	6.80	7.066
K I	0	7.057

On remarquera sur la figure 30, page 59, où l'on a porté ces valeurs de a_o en fonction de la composition, que ces solutions solides suivent parfaitement la loi d'additivité de VEGARD en accord avec les conclusions d'HAVIGHURST, MACK et BLAKE.

Il eut été évidemment souhaitable de pouvoir effectuer des diagrammes de poudre à plus basse température, en dessous de -10º où les solutions solides riches en NH_4I acquièrent la structure cubique centrée mais nous n'avions pas à notre disposition de chambre de diffraction permettant de travailler dans ce domaine de température.

D. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES SOLUTIONS SOLIDES.

1) Tracé des courbes.

Travaillant dans les conditions générales exposées au chapitre III, nous avons exploré, pour ce système, une zône de température allant de +15º C à -90º C et même à -100º C dans certains cas, à la vitesse de 1º/min. Pour chacune des 8 solutions solides et chaque sel pur, nous avons opéré par températures décroissantes, puis par températures croissantes. Les figures 35, 37 et 38, pages 66 et 67, donnent une idée de la forme de quelques courbes enregistrées, mais l'ensemble des résultats est consigné dans le tableau VIII.

.../...

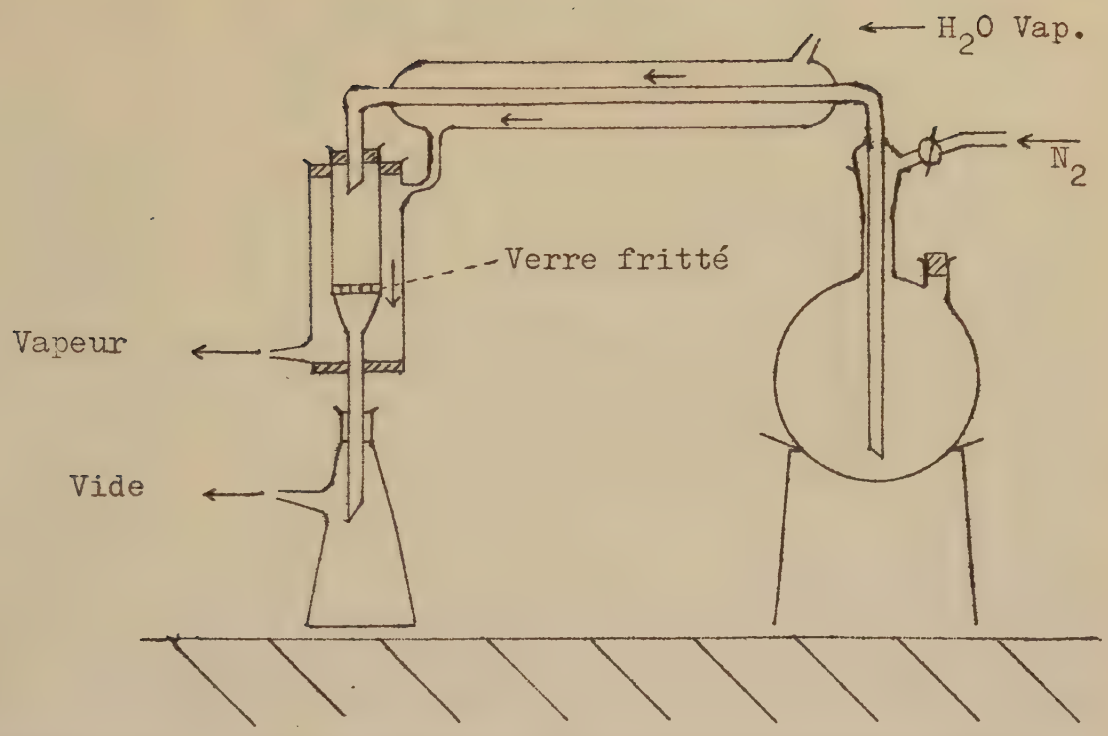


Figure 29. - Appareillage utilisé pour la préparation des solutions solides NH_4I - K I .

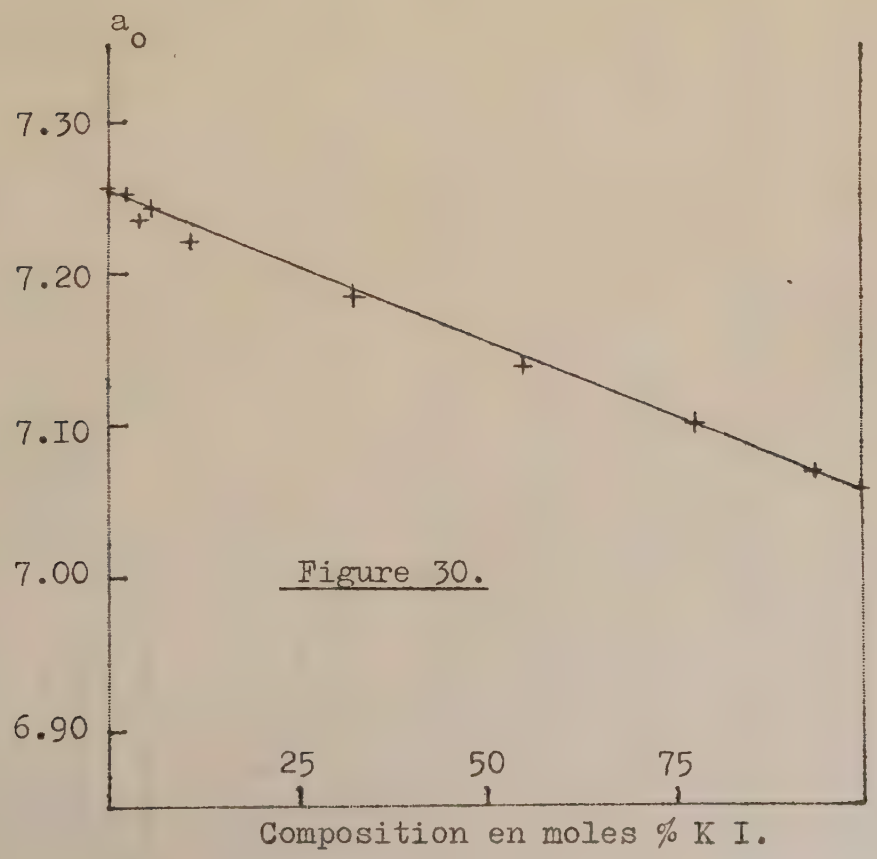


Figure 30.

TABLEAU VIII.

Solution solide N°	POINTS de TRANSFORMATIONS. Transformation Ier ordre Observés: Refroidissement	Observés: Réchauffement	Calculés: Réchauffement: θ de début	θ de fin	θ de transfor.	Transformations diffuses Observés: Refroidissement	Réchauffement	Moyens.
NH_4 I	-I4.0 T.F.	- 7.0	-I5.0	0.0	- 7.5	-43.0	-4I.0	-42.0
1	-I0.5 T.F.	-I0.0	-I5.0	-5.0	-I0.0	-44.0 -66.0	-43.0 -57.0	-43.5 -6I.5
2	-I3.3 T.F.	-I3.0	-I8.0	-7.0	-I2.5	-4I.0 -62.0	-42.0 -6I.5	-4I.5 -6I.75
3	-	-	-	-	-	-43.0 -6I.5	-40.0 -60.0	-4I.5 -60.75
4	-	-	-	-	-	-43.0 -58.0	-40.0 F et M.D.	-4I.5
5	-	-	-	-	-	-42.0 -60.0	M.D. -59.0	-59.5
6	-	-	-	-	-	- 44.0T.F. -60.0T.F.	- -	—
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-
K I	-	-	-	-	-	-	-	-

Légende : M.D. : point de transition mal défini
F : anomalie faible
T.F. : anomalie très faible
- : absence de transformation.

2) Résultats.

Dans ce tableau VIII, nous avons rassemblé les observations concernant d'abord la transformation polymorphique du Ier ordre en notant le point de transformation observé au refroidissement, puis au réchauffement (dans ce dernier cas où l'anomalie est beaucoup plus nette on a calculé la moyenne entre le début et la fin de la manifestation thermique). On a également fait figurer dans ce tableau les données relatives aux transformations diffuses observées au refroidissement et à l'échauffement avec les moyennes correspondantes.

Il ressort de l'examen de cet ensemble de résultats que :

a) La transformation polymorphique du Ier ordre que nous observons au réchauffement, toujours beaucoup plus nettement qu'au refroidissement, apparaît à -7º C pour NH_4I et entre -IO et -I3º C pour les solutions solides riches en NH_4. Elle cesse brusquement - (car son intensité ne diminue pas graduellement) de se manifester lorsque la teneur en potassium dépasse 5 %.

b) Nous retrouvons à -42º C la transformation polymorphique diffuse déjà signalée dans la littérature pour NH_4I et cette transition persiste, à la même température, dans les solutions solides, mais avec une intensité qui diminue au fur et à mesure que la teneur en K I augmente pour disparaître aux environs de 60 % de K I.

c) En outre, il apparaît très nettement sur les courbes d'analyse thermique différentielle des solutions solides une anomalie aux environs de -60º C correspondant à un phénomène inexistant pour NH_4I pur. On pourrait donc parler encore ici de dédoublement de la transformation diffuse comme dans le cas des solutions solides NH_4Cl - NH_4Br. Notons d'ailleurs que l'hystérèse thermique pour ces transitions, est relativement faible, que l'on observe comme pour le système NH_4Cl - NH_4Br un phénomène toujours plus étalé pour les solutions solides que pour les sels purs et qu'en outre, c'est le point de transition correspondant à la température la plus basse qui est toujours le plus accentué sur les courbes d'analyse thermique.

.../...

CHAPITRE VI.

---=o=---

ETUDE DU SYSTEME $(NH_4)_2SO_4$ - NH_4NO_3.

Dans un domaine restreint de composition (entre 0 et I4 % de $(NH_4)_2SO_4$) le sulfate et le nitrate d'ammonium sont entièrement miscibles à l'état solide (5I et 52). Il était donc intéressant de rechercher ce que devient la transformation du second ordre du sulfate dans les cristaux mixtes sulfate-nitrate comportant le même cation NH_4^+; cette étude constituait en quelque sorte le pendant du chapitre précédent où nous avions recherché l'évolution d'une transition dans les solutions solides NH_4I-K I de sels possédant les mêmes anions I^-.

A. - TRANSFORMATIONS DES SELS PURS.

D'après les travaux de CRENSHAW & RITTER (I8), de NITTA & SUENAGA (53), de ZIEGLER & MESSER (54), le sulfate d'ammonium présente une nette anomalie de chaleur spécifique à -49,9ºC caractérisée par un maximum très aigü ; il y a cependant d'assez fortes divergences entre les auteurs sur la valeur absolue de cette chaleur spécifique. Ces résultats demeurent en parfait accord avec ceux de EWALD (55) et ceux plus récents de SHOMATE (56) indiquant -49,6º C pour la température de transition que, d'après leurs expériences d'analyse thermique différentielle, KLUG et JOHNSON (I0) retrouvent à -49,7º C. Signalons enfin que GUILLIEN (57) trouve un maximum aigü de constante diélectrique à -53,4º C.

Le mécanisme de cette transformation n'a cependant pas encore été précisé et l'on hésite encore à la considérer comme diffuse ou du deuxième ordre.

Quant au nitrate d'ammonium, nous avons déjà précisé au chapitre III (§ C) que sa transformation indiquée vers -60º C par certains auteurs n'avait pas été retrouvée par nous, ni par dilatométrie, ni par analyse thermique différentielle, en explorant un domaine de température de -90º à +20º C.

.../...

B. - OBTENTION, DOSAGE ET EXAMEN AUX RAYONS X DES SOLUTIONS SOLIDES.

1) Préparation.

Nous avons abandonné ici le mode de préparation par voie humide au profit de la voie sèche, nos deux sels pouvant être tous deux amenés à l'état liquide par fusion sans risque de décomposition. Le sulfate d'ammonium fond en effet à 513º et le nitrate d'ammonium, dont le point de fusion est de 169-170º C, ne commence à se décomposer qu'à 210º C comme nous l'a révélé la courbe d'analyse thermogravimétrique.

Le nitrate utilisé dans cette préparation était du type "poudrerie" deux fois recristallisé. Quant au sulfate d'ammonium nous avons employé le sel R.P.

Le mélange de sels était fondu au bain de sable (sans dépasser 185º C) soigneusement homogénéisé par agitation mécanique et abandonné à la cristallisation par lent refroidissement. Après pulvérisation des cristaux mixtes, on procédait à un recuit d'homogénéisation de 48 h. à 150º C, au four électrique et en tube scellé. Après ce recuit, les solutions solides obtenues étaient à nouveau broyées au mortier et maintenues au dessicateur sur anhydride phosphorique jusqu'à leur emploi.

2) Dosages.

Pour chacune des quatre solutions solides que nous avions préparées nous avons déterminé la teneur en sulfate par la méthode gravimétrique classique de précipitation des ions SO_4^{--} à l'état de $BaSO_4$ par $BaCl_2$ en milieu acide. Connaissant, par distillation de NH_3 et titrage acidimétrique en milieu N/10 la teneur des cristaux mixtes en NH_4^+, nous avions ainsi la possibilité de déterminer indirectement le pourcentage de NO_3^- présent dans ces solutions solides. Nous avons cependant vérifié ce résultat indirect par quelques dosages à l'aide de la méthode de DEVARDA.

Le tableau IX ci-après rassemble ces résultats d'analyse.

.../...

TABLEAU IX.

Solution solide N°	Résultats des dosages Pourcentages pondéraux			Composition de la solution solide			
				Pourcentage pondéral		Pourcentage moléculaire	
	NH_4^+	SO_4^{--}	NO_3^-	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3
NH_4NO_3	22.40	0.0.	77.0	0	I00	0	I00
I	22.45	2.35	74.25	4	96	2.5	97.5
2	22.50	4.85	7I.9	7	93	4.4	95.6
3	22.75	6.85	69.I	I0	90	6.3	93.7
4	22.90	9.0	67.I	I3	87	8.3	9I.7

3) Examen des solutions solides aux rayons X.

Nous avons surtout cherché ici à contrôler l'homogénéité des cristaux mixtes obtenus, car en raison de la faible symétrie de la maille cristalline (système orthorhombique) les diagrammes de poudre seuls étaient insuffisants pour nous permettre de calculer les paramètres du réseau. Nous avons obtenu ces diagrammes de diffraction avec le même dispositif que pour le système NH_4I - K I étudié dans le chapitre précédent (monochromateur de Guinier). Des poses voisines de I2 h. avec un régime de 6 mA sous 32 kv. ont conduit à d'excellents clichés dont les raies très nettes et se déplaçant régulièrement en fonction de la composition permettaient de conclure à une bonne homogénéité des solutions solides obtenues.

C. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES SOLUTIONS SOLIDES.

1) Tracé des courbes.

Opérant par températures croissantes et décroissantes, à une vitesse de I°/minute, nous avons tracé pour le sulfate d'ammonium et chacune des quatre compositions de cristaux mixtes préparés, deux courbes d'analyse thermique différentielle en explorant chaque fois un domaine de température s'étendant de +20 à -85° C. A titre d'exemple, nous reproduisons sur la figure 3I, page 66, la courbe obtenue au refroidissement pour $(NH_4)_2SO_4$ et, sur la figure 36, page 67, la courbe obtenue au réchauffement pour la solution solide n° 4.

..../...

2) Résultats.

Le tableau X résume les résultats de nos observations.

TABLEAU X.

Solution solide Nº	Points de transition observés.		
	Refroidissement	Réchauffement	Moyen
$(NH_4)_2 SO_4$	-52.0	-45.0	-48.5
I	-	-	-
2	-	-	-
3	-50.3	-47.0	-48.65
4	-5I.0	-46.0	-48.5

On y remarque que les solutions solides I et 2 ne manifestent aucune transformation ni au refroidissement, ni au réchauffement, en raison certainement de leur trop faible teneur en $(NH_4)_2SO_4$. Par contre, pour les solutions solides 3 et 4 un peu plus riches en sulfate, la transformation de ce sel s'y retrouve atténuée par rapport à celle du sel pur, mais à la même température.

Par ailleurs, toutes ces solutions solides riches en NH_4NO_3 ne manifestent, pas plus que le sel pur, d'anomalie dans la région de -60º C où certains auteurs situent la transformation lambda du nitrate d'ammonium. Il est même remarquable de constater que l'analyse thermique différentielle de ces solutions solides ne permet plus de retrouver la transformation allotropique bien connue du nitrate d'ammonium à -I8º C.

.../...

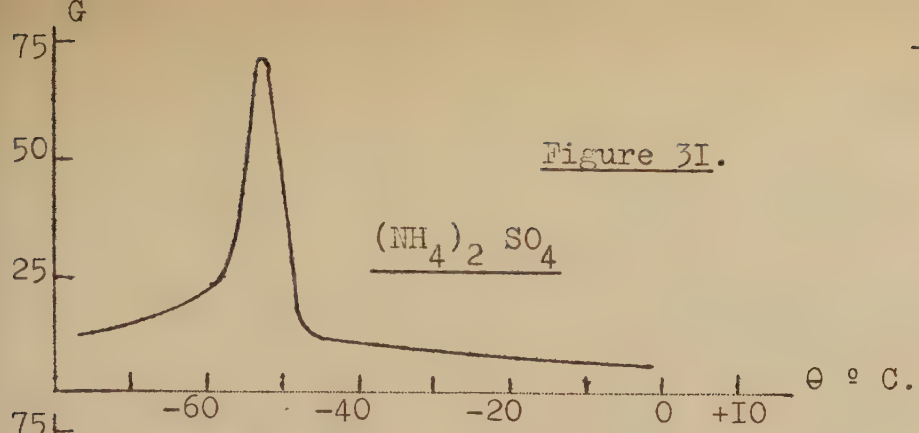


Figure 31.

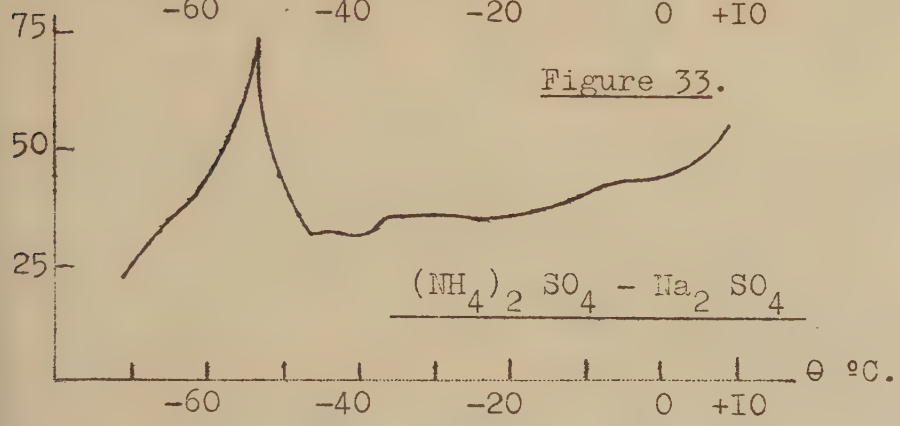


Figure 33.

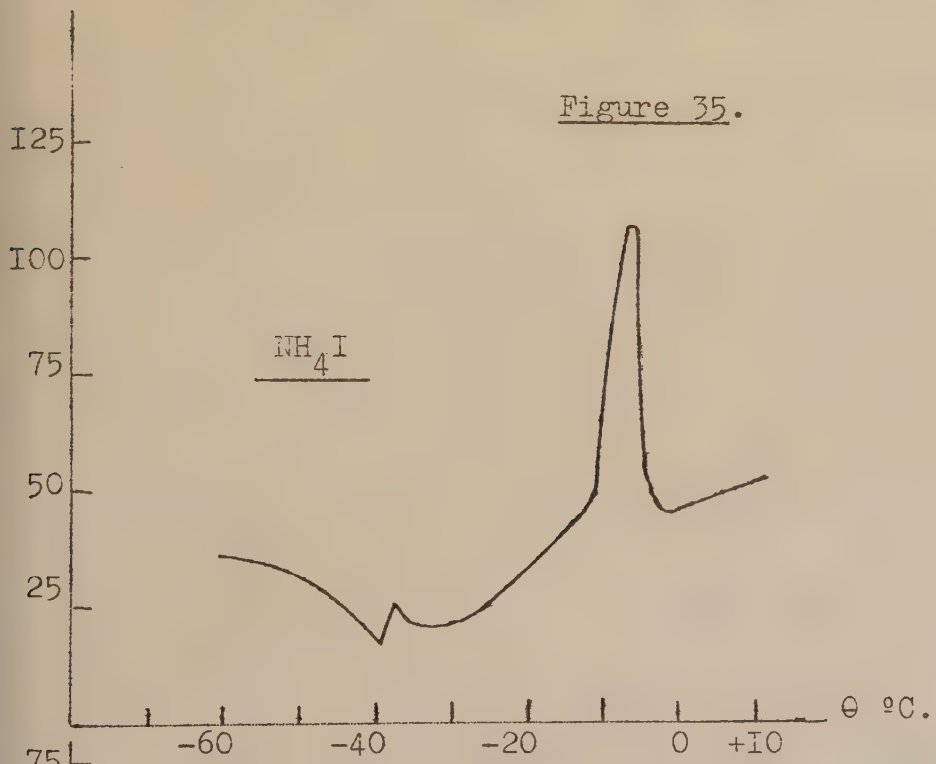


Figure 35.

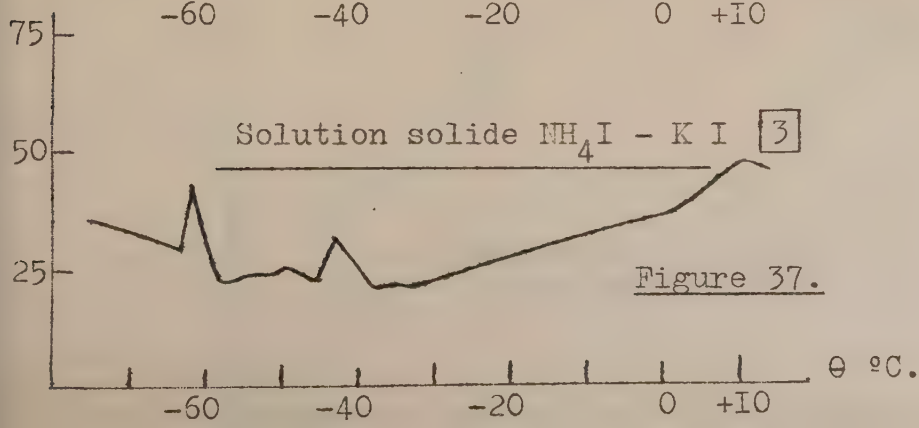


Figure 37.

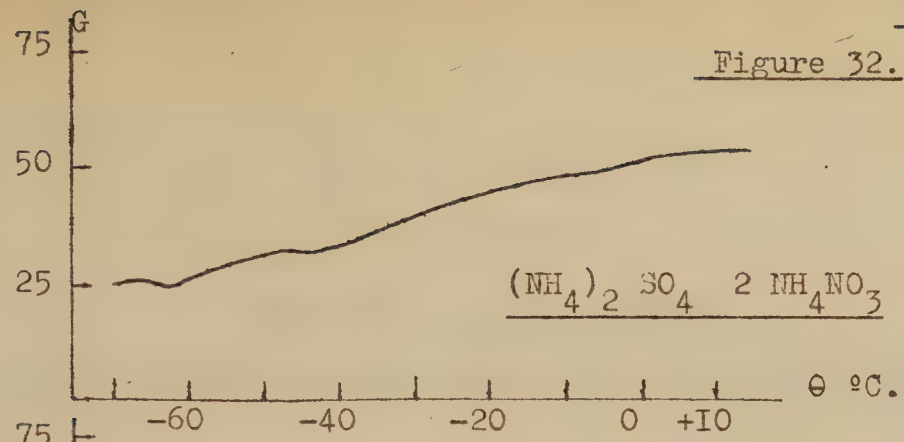


Figure 32.

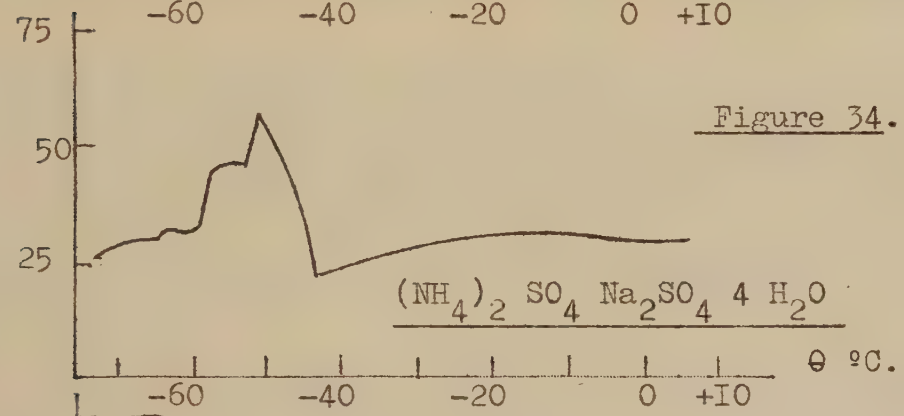


Figure 34.

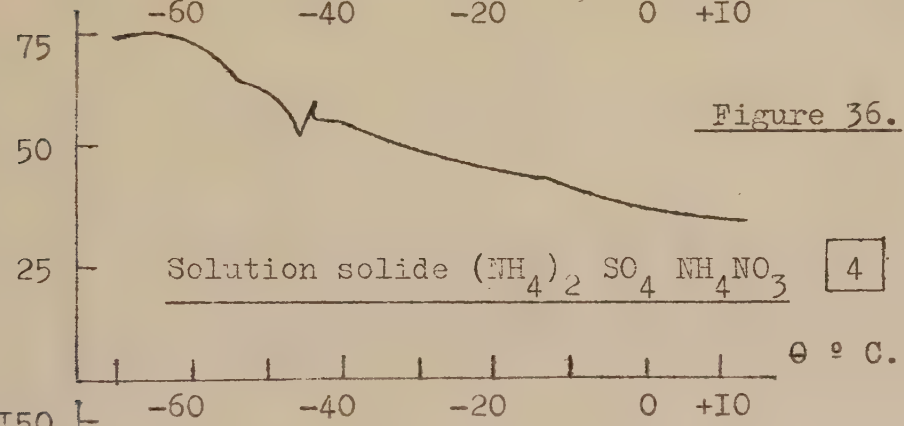


Figure 36.

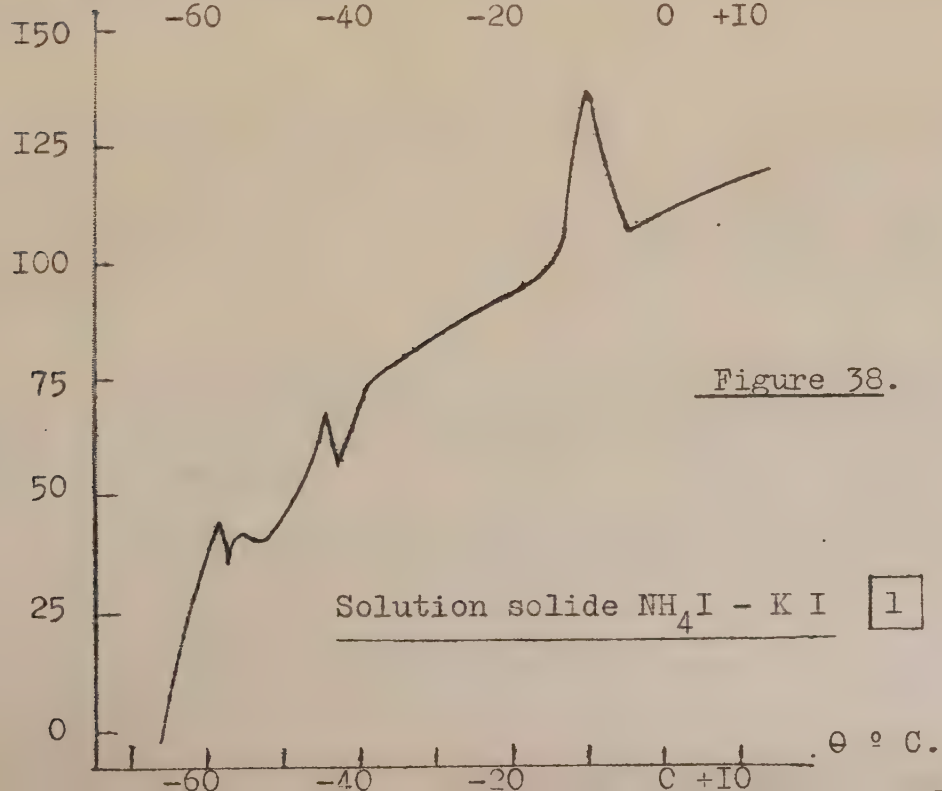


Figure 38.

CHAPITRE VII.

---=o=---

ETUDE DES SELS DOUBLES.

A. - GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS DES SELS DOUBLES.

On sait que les sels doubles, hydratés ou anhydres, constituent des individualités cristallographiques généralement bien différentes des sels simples à partir desquels ils ont été préparés. Après avoir étudié l'évolution des transformations d'ordre supérieur dans les solutions solides où se conservaient les structures cristallines des sels purs, il nous a semblé intéressant d'aborder le cas des sels doubles dans lesquels chacun des sels de base avait perdu son individualité au profit d'une nouvelle structure.

La littérature ne fournit que très peu de renseignements sur les transformations allotropiques ou d'ordre supérieur dans les sels doubles. J. LAMBERGER & R. PARIS (I7 et 58) ont publié récemment une étude montrant la disparition du caractère polymorphique du NH_4NO_3 dans les sels doubles : NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$, 2 H_2O; NH_4NO_3, 5 $Ca(NO_3)_2$ IO H_2O et NH_4NO_3, 5 $Ca(NO_3)_2$. Aucune des transformations allotropiques manifestées par NH_4NO_3 à -I8, +32 et +84º C ne se retrouve dans ces combinaisons; seul, le sel anhydre NH_4NO_3, $5Ca(NO_3)_2$ manifeste une transformation à +89,3º C qui lui est propre et ne saurait être identifiée avec celle de NH_4NO_3 à +84º C car la variation de volume est de sens opposé.

D'autre part, SHOMATE (56) a déterminé récemment la chaleur spécifique à basse température de l'alun d'ammonium NH_4 $Al(SO_4)_2$ I2 H_2O, ainsi que celle du sel anhydre correspondant. Ce dernier ne manifeste plus aucune transformation rappelant celle de $(NH_4)_2SO_4$ à -50º C, tandis que le sel hydraté évolue de manière anormale vers -202º C, mais cette transformation demeure particulièrement faible.

Afin de rechercher nous-même si les transformations du second ordre subsistent, se déplacent ou disparaissent dans les sels doubles contenant des ions NH_4^+ nous avons choisi comme matière expérimentale :

Iº) un sel double ne contenant que des anions sulfate:

.../...

$(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, 4 H_2O, et le sel anhydre correspondant;

2º) un sel double ne contenant que des cations ammonium: $(NH_4)_2$ SO_4, 2 NH_4NO_3.

Sur ces nouveaux individus cristallins, il était en effet intéressant de savoir si la transformation à -50º C du $(NH_4)_2SO_4$ subissait le même sort que dans l'alun étudié par SHOMATE.

B. - ETUDE DU SEL DOUBLE $(NH_4)_2SO_4$,Na_2SO_4 A L'ETAT TETRAHYDRATE ET A L'ETAT ANHYDRE.

L'étude du diagramme ternaire $(NH_4)_2SO_4$ - Na_2SO_4-H_2O (59) a révélé l'existence du sel double hydraté $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, 4 H_2O que l'on peut facilement déshydrater par chauffage. Rappelons par ailleurs que seul parmi ces deux sulfates, le sel d'ammonium présente une transformation d'ordre supérieur.

1) Préparation du sel double hydraté et du sel anhydre correspondant.

Nous avons eu recours au travail de MATIGNON & MEYER (60) indiquant qu'on peut obtenir le tétrahydrate en évaporant entre 20 et 42º C une solution aqueuse équimoléculaire en $(NH_4)_2$ SO_4 et Na_2SO_4. Le diagramme d'équilibre montre en effet que la solution et la phase solide ont la même composition dans cet intervalle de température. Nous avons donc dissout les sels purs et secs pesés exactement dans une quantité suffisante d'eau distillée et placé la solution au thermostat à 38,5º C ; par évaporation sous vide, il se dépose une certaine quantité de cristaux que l'on sépare de l'eau-mère par filtration isotherme (à 38º) sur verre fritté ; après essorage, sans lavage, ces cristaux sont séchés sous vide, étalés en couche mince sur un verre de montre et analysés.

Pour connaître les conditions de déshydratation de ce tétrahydrate, nous l'avons d'abord soumis à l'analyse thermogravimétrique en utilisant la thermobalance Chevenard et nous avons constaté que pour une vitesse de chauffage de 70º C par heure, les quatre molécules d'eau s'éliminaient en bloc entre 40 º C et 120º C. Nous avons alors préparé le sel anhydre en maintenant le sel hydraté à 135º C à l'étuve pendant une centaine d'heures, et nous avons vérifié par analyse que le sel obtenu était bien $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4.

.../...

2) Analyse des sels doubles et examen aux rayons X.

Le sulfate a été dosé sous forme de $BaSO_4$ et la teneur en ammonium déterminée par distillation de NH_3 en milieu alcalin. Le pourcentage de ces deux ions suffisait à vérifier que nous avions affaire aux sels recherchés comme en témoigne le tableau XI où sont consignés nos résultats analytiques.

TABLEAU XI.

SEL analysé	% HN_4^+		% SO_4^{--}		SO_4^{--}/NH_4^+	
	Théorique	trouvé	Théorique	trouvé	Théorique	trouvé
$(NH_4)_2SO_4$ $Na_2SO_4,4H_2O$	10.4	9.98	55.5	53.0	5.3	5.3
$(NH_4)_2SO_4$ Na_2SO_4	13.1	13.0	70.1	69.5	5.3	5.3

Pour nous assurer que ces sels n'étaient pas des mélanges mais bien des combinaisons définies, nous en avons fait une étude qualitative aux rayons X en comparant leurs diagrammes de poudre à ceux de $(NH_4)_2SO_4$ et de $Na_2SO_4,10\ H_2O$ (Fig. 39, page 74 , et tableau XIV). Les diagrammes obtenus au monochromateur (15-16 heures de pose sous 6 mA et 32 kV) comportent un système de raies très nettes pour $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $4\ H_2O$ caractéristiques d'une substance pure cristallisant dans le système rhombique. Ce cliché, ainsi que celui du sel anhydre correspondant, est différent de ceux de Na_2SO_4, $10\ H_2O$ (système monoclinique), et de $(NH_4)_2SO_4$ (système orthorhombique).

3) Analyse thermique différentielle des sels doubles.

Le sel double tétrahydraté et le sel anhydre correspondant furent soumis à l'analyse thermique différentielle au refroidissement et au réchauffement dans les conditions précédemment exposées et en explorant une zône de températures s'étendant de +20º à -80º C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XII, où nous avons fait figurer dans les différentes colonnes, les indications relevées sur les courbes expérimentales exprimées comme précédemment (voir par exemple tableau IV). Les figures 33 et 34, pages 66 et 67, reproduisent à titre d'exemples, deux courbes enregistrées au refroidissement.

.../...

TABLEAU XII.

SEL	POINTS de TRANSITION.									
	Observés			Calculés						
	Refroidissement	Réchauffement	Moyen	Refroidissement			Réchauffement			Moyen
				θ de début	θ de fin	θ de transf	θ de début	θ de fin	θ de transf	
$(NH_4)_2 SO_4$	-52.0	-45.0	-48.5	-40.0	-60.0	-50.0	-50.0	-4I.0	-45.5	-47.75
$(NH_4)_2 SO_4$ $Na_2 SO_4$ $4 H_2O$	-50.5	-45.0	-47.75	-42.0	-58.0	-50.0	-56.0	-38.0	-47.0	-48.5
$(NH_4)_2 SO_4$ $Na_2 SO_4$	-53.0	-47.0	-50.0	-45.0	-59.0	-52.0	-5I.0	-44.0	-47.5	-49.75

On peut conclure de l'examen de ces résultats :

Iº/ - que l'on retrouve pour le sel double $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, 4 H_2O, et pour le sel anhydre correspondant une transition se produisant très sensiblement à la même température que pour $(NH_4)_2SO_4$ pur;

2º/ - Cette transformation est particulièrement nette et d'une intensité presqu'égale à celle observée pour le sulfate d'ammonium, dans les mêmes conditions.

C. - ETUDE DU SEL DOUBLE $(NH_4)_2$ SO_4, 2 NH_4NO_3.

L'existence de ce sel double est signalée dans quelques travaux (6I); en particulier le diagramme de fusibilité des mélanges $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3 révèle l'existence de cette combinaison, ainsi que le diagramme d'équilibre du système formé par ces deux sels et l'eau (52).

1) Préparation du sel double :

Cette opération est assez délicate car le domaine du sel double dans le système ternaire $(NH_4)_2SO_4$ - NH_4NO_3 - H_2O est assez étroit (52). Après quelques essais peu concluants de préparation par cristallisation à partir d'une solution chaude, nous l'avons finalement obtenu par cristallisation lente à la température ordinaire (quelques semaines) sous forme de beaux cristaux à partir d'une solution saturée contenant un excès de NH_4NO_3. Filtrés sur verre fritté, les cristaux ont été essorés, lavés une fois avec très peu d'eau distillée, essorés à nouveau et séchés sur anhydride phosphorique au dessicateur.

2) Contrôle de la pureté et de l'homogénéité de la préparation.

Le dosage des ions sulfate et ammonium a donné les résultats consignés dans le tableau XIII qui montrent que l'on a bien affaire au sel double escompté.

.../...

TABLEAU XIII.

SEL	NH_4^+ %		SO_4^{--} %		SO_4^{--}/NH_4^+	
	Théorique	Pratique	Théorique	Pratique	Théorique	Pratique
$(NH_4)_2SO_4$ 2 NH_4NO_3	24.65	24.50	32.87	32.55	I.333	I.327

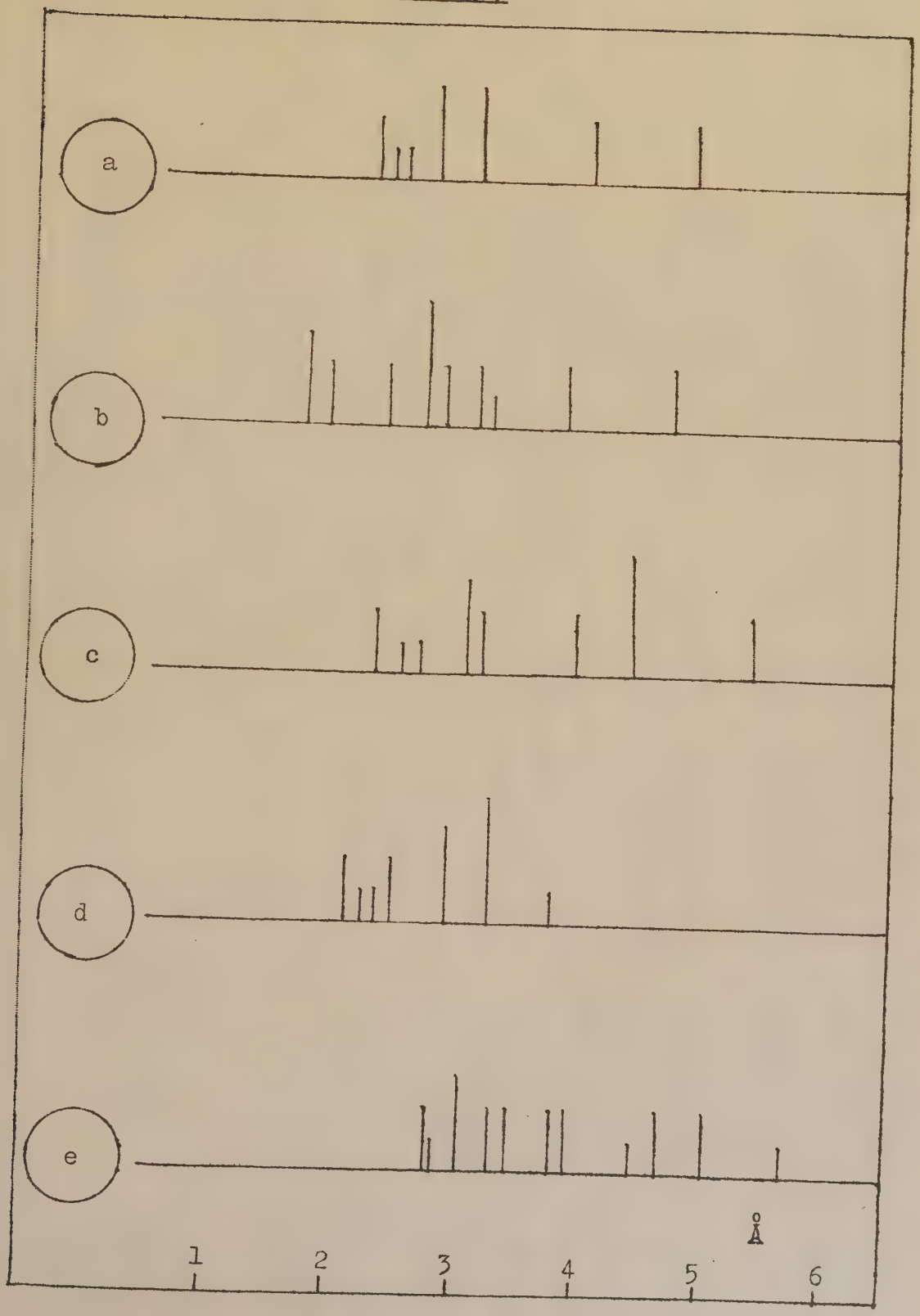
D'autre part, un diagramme de poudre effectué au monochromateur de Guinier dans les mêmes conditions que pour les autres sels doubles, nous a montré (figure 39, page 74 , et tableau XIV) qu'il s'agissait bien d'une individualité distincte de chacun des sels ayant servi à le préparer, et qui cristallise comme chacun des deux sels purs dans le système orthorhombique (62).

3) Analyse thermique différentielle du sel double.

Opérant par températures croissantes et décroissantes entre +20º et -90º C, nous avons tracé diverses courbes d'analyse thermique différentielle à la vitesse de Iº/minute; la figure 32, page 67, reproduit l'une de ces courbes obtenue au réchauffement. Dans le domaine de température exploré, il n'apparaît aucune transformation du sel double. A la différence des sels doubles étudiés dans le paragraphe précédent, la transformation à -50º C du sulfate d'ammonium ne se manifeste plus du tout dans le sel $(NH_4)_2SO_4$, 2 NH_4NO_3. Nous retrouvons donc un cas analogue à celui de l'alun d'ammonium étudié par SHOMATE.

.../...

Fig. 39.



Equidistances.

TABLEAU XIV.

SELS		Numéros des raies.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NH_4NO_3 Fig. 39 (a)	Intensités relatives	2	2	3	3	I	I	2			
	l en mm.	25.0	30.5	39.5	45.0	49.0	52.0	54.5			
	d en Å	4.8	3.94	3.06	2.7	2.47	2.34	2.23			
$Na_2SO_4.10H_2O$ Fig. 39 (b)	Intensités relatives	2	2	I	2	2	4	2	2	3	
	l en mm.	19.5	24.0	28.8	29.8	33.0	35.0	39.5	50.0	56.0	
	d en Å	4.67	3.80	3.18	3.07	2.78	2.63	2.34	1.87	1.68	
$(NH_4)_2SO_4$ Fig. 39 (c)	Intensités relatives	2	4	2	2	3	I	I	2		
	l en mm.	17.0	20.8	23.2	29.0	30.0	34.8	36.8	40.0		
	d en Å	5.35	4.38	3.93	3.16	3.05	2.64	2.50	2.31		
$(NH_4)_2SO_4$ $2NH_4NO_3$ Fig. 39 (d)	Intensités relatives	I	4	3	2	I	I	2			
	l en mm.	32.0	37.0	42.0	49.5	52.0	54.5	58.0			
	d en Å	3.76	3.26	2.88	2.45	2.34	2.23	2.10			
$(NH_4)_2SO_4$ $Na_2SO_4.4H_2O$ Fig. 39 (e)	Intensités relatives	I	2	2	I	2	2	2	2	3	I
	l en mm.	16.0	18.0	19.5	20.5	23.2	24.0	26.5	27.5	30.2	32
	d en Å	5.68	5.05	4.67	4.44	3.93	3.80	3.45	3.32	3.04	2.87

N.B. - Nous n'avons retenu, au cours du dépouillement de nos diagrammes de rayons X, que les raies vraiment nettes et nous avons chiffré leurs intensités relatives par les nombres I à 4. (I se rapportant aux raies les plus faibles et 4 aux raies les plus intenses).

CHAPITRE VIII.

---=o=---

ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A. - ESQUISSE DES THEORIES GENERALES SUR LES TRANSFORMATIONS D'ORDRE SUPERIEUR.

Nous aborderons ce chapitre par un exposé très sommaire des différentes théories proposées pour expliquer les divers types de transformations. Quoique succinte, cette introduction permettra d'acquérir une vue d'ensemble sur les idées générales adoptées par les théoriciens de ces phénomènes et sur les conclusions auxquelles ils ont abouti ; le cas échéant, elle permettra de remonter aux sources mêmes pour un examen plus détaillé de leurs travaux.

S'il n'existe pas encore de théorie générale capable, à elle seule, d'englober tous les types de transformations connus à ce jour, il existe par contre, un ensemble de théories parfois contradictoires qui peuvent souvent cependant se compléter sans s'exclure, ayant chacune un domaine propre d'application.

Essentiellement nous pouvons distinguer :

1) - les théories dites thermodynamiques;
2) - les théories des transitions ordre-désordre;
3) - les théories des transitions vibration-rotation.

1) Les théories thermodynamiques.

Parmi les travaux qui les concernent, il convient de citer tout d'abord ceux de BAUER (63) sur les phénomènes qui se produisent de part et d'autre du point de Curie. La méthode de BAUER est susceptible de généralisation pour calculer les anomalies de chaleur spécifique, de dilatation et de compressibilité dans le cas d'une transformation du deuxième ordre quelconque, mais il faut alors faire intervenir la notion d'ordre ou de désordre statistique introduite par BRAGG et WILLIAMS (voir plus loin). Enfin, c'est dans ce travail que l'on rencontre en outre la première manifestation de l'idée d'une transition vibration-rotation qui sera reprise plus tard par PAULING (§ 3).

.../...

Il convient de signaler ensuite la théorie de LANDAU (64 et 65) qui introduit aussi un degré d'ordre dans l'expression du potentiel thermodynamique, ce qui permet de calculer Cp au voisinage de la température de transformation mais l'accord avec l'expérience n'est pas parfait.

Mentionnons enfin le point de vue de SHOEK (66) qui considère une transition du deuxième ordre comme le cas limite d'une suite de transformations du Ier ordre entraînant chacune une variation d'entropie infiniment petite mais c'est ici la généralisation qui laisse à désirer.

2) Les théories des transitions ordre-désordre.

Appliquées tout d'abord aux alliages binaires à surstructure, elles sont toutes basées sur la notion de degré d'ordre : ordre à grande distance et ordre à courte distance ou ordre local.

Les conclusions de BRAGG et WILLIAMS (67) font appel uniquement à l'ordre à grande distance et montrent que l'échange d'atomes est d'autant plus facile que le désordre est plus accentué (phénomène coopératif).

A la différence du travail précédent, la théorie de BETHE (68) tient compte, en premier lieu, de l'ordre local et déduit des différentes hypothèses émises l'existence d'une anomalie de chaleur spécifique de part et d'autre de la température de transition et l'absence d'une chaleur latente pour les alliages du type A B. Ceci confirme le résultat de BRAGG et WILLIAMS qui ne trouvaient de chaleur latente que pour les alliages $A B_3$. PEIERLS (69) étend ensuite cette théorie de BETHE aux alliages $A B_3$.

Un certain nombre de chercheurs ont encore apporté depuis des perfectionnements aux théories précédentes qui permettaient déjà de prévoir des phénomènes conformes à l'expérience. On consultera à ce sujet avec profit les travaux de KIRKWOOD(70), CHANG (71), LASTHOPE (72), FOWLER et GUGGENHEIM (73) et d'YVON (74).

Dérivant de la théorie de BETHE et concernant la fusion signalons enfin les théories de LENNARD-JONES et DEVONSHIRE (75) qui appliquent les conclusions de cet auteur à un cristal d'un élément qu'ils considèrent comme "un alliage" d'atomes et de "trous" disposés sur deux réseaux parfaits semblables s'interpénétrant lorsque l'ordre est complet. L'application d'une variante de la théorie de BRAGG et WILLIAMS les conduit également à

.../...

uneaussi bonne concordance avec les faits expérimentaux que celle qu'ils obtenaient avec leur première hypothèse dans le cas de l'argon et de l'azote.

3) Les théories des transitions vibration - rotation.

Encore incapables, à l'heure actuelle, d'expliquer l'ensemble des transformations du corps pur, comme on l'espérait à l'origine, elles semblent s'imposer de plus en plus pour expliquer les variations de la constante diélectrique dans les cristaux qui présentent des transitions (79).

Elles sont principalement basées sur les travaux de PAULING (76) et FOWLER (77 et 78). Etayant son raisonnement sur la mécanique classique et la mécanique quantique PAULING admet que pour les états quantiques les plus bas (basses températures) il y a oscillation des molécules autour d'une ou plusieurs orientations d'équilibre tandis que pour les états quantiques les plus élevés (températures plus élevées) il y a rotation libre. A une certaine température appelée température de transition (qu'il est possible de calculer) il y a passage de la vibration à la rotation pouvant s'accompagner d'un changement de structure cristalline (Ier ordre).

Développant et perfectionnant les idées de PAULING en appliquant aux rotations moléculaires l'idée équivalente à celle de BRAGG et WILLIAMS sur l'ordre et le désordre dans les alliages métalliques, FOWLER estime que les phénomènes sont coopératifs et que l'énergie potentielle de la molécule en rotation n'est pas constante mais fonction de la quantité de rotation déjà présente. Il en déduit qu'il existe une température "critique" à partir de laquelle le champ directeur disparaît, c'est-à-dire qu'on peut observer à cette température, une transformation du premier ordre avec chaleur latente.

B. - INTERPRETATION DES TRANSFORMATIONS DANS LES SELS D'AMMONIUM PURS.

On a d'abord considéré que la théorie de PAULING (76) admettant le passage des librations aux rotations pour l'ion NH_4^+ fournissait une explication qualitative plausible des phénomènes de transition observés pour les sels d'ammonium (BAUER (79)). D'après PAULING, ce sont les forces orientant l'ion tétraédrique NH_4^+ dans le réseau qui déterminent la température de transition et "l'augmentation de la valeur de la température de transition dans la série NH_4I (-42,5ºC), NH_4Br (-38,0ºC), NH_4Cl (-30,4ºC) montre de plus l'effet attendu de l'accroissement des forces interioniques accompagnant la diminution de rayon des anions".

.../...

Depuis la publication du Mémoire fondamental de PAULING sur la théorie de ces transitions, il a été effectué un nombre relativement important de recherches sur les sels d'ammonium purs ; celles-ci se rapportent principalement à la spectrographie infra-rouge et Raman, aux déterminations des propriétés optiques et électriques, à la diffraction des rayons X et toutes les interprétations sont toujours inspirées de l'idée originale de PAULING. C'est ainsi qu'une étude très approfondie sur les halogénures d'ammonium, basée essentiellement sur l'observation des spectres Raman de part et d'autre des températures de transition, fut effectuée par MENZIES et MILLS (80) qui aboutissaient alors aux conclusions résumées ci-dessous.

Dans le chlorure d'ammonium "froid" (en dessous de -30°C) il apparaît une raie Raman de basse fréquence (183 cm^{-1}) que l'on peut attribuer raisonnablement à une fréquence de réseau, c'est-à-dire à une vibration de l'ion ammonium dans son ensemble par rapport aux ions chlorure. Cette vibration particulière ne se manifeste plus au-delà de la température de transition du chlorure et n'existe en outre, plus pour le bromure et l'iodure ni en-dessous, ni au-dessus de leurs points de transition. Cette fréquence de réseau proviendrait donc d'une dissymétrie de structure qui n'existe que dans le chlorure et qu'on peut se représenter en considérant la maille cristalline de ce sel.

Les études de diffraction des rayons X permettent de conclure qu'à la température ordinaire, le chlorure et le bromure d'ammonium ont une structure cubique centrée, type CsCl, dans laquelle chaque ion tétraédrique ammonium est entouré de 8 ions halogénure. Il y a cependant deux façons de placer les différents tétraèdres à l'intérieur des cubes de telle sorte que les sommets des tétraèdres soient au voisinage des halogènes. On peut disposer dans tous les cubes les tétraèdres de façon que leurs arêtes les plus proches soient perpendiculaires, c'est-à-dire qu'on passe de chaque cube à son voisin par une simple translation ou bien disposer les tétraèdres voisins de manière antisymétrique, c'est-à-dire leur faire subir une rotation et une translation de sorte que deux arêtes adjacentes soient parallèles.

On constate alors que la première disposition, dite "parallèle" est beaucoup moins symétrique que la seconde dite "antiparallèle". Cette dissymétrie du réseau dans l'arrangement parallèle pourra être responsable de l'apparition dans le chlorure "froid", de la fréquence de vibration du réseau à 183 cm^{-1} ainsi que de la piézoélectricité de ce sel mise en évidence par HETTICH (81).

.../...

Par contre, dans la disposition antiparallèle des tétraèdres ammonium, le réseau possède, par groupe de huit cubes, une symétrie cubique complète, avec un centre de symétrie. Lorsque ce réseau vibre, chaque halogène est soumis à des forces de rappel complètement symétriques excluant toute possibilité de fréquence Raman de réseau et de piézoélectricité : cette structure serait celle du bromure et de l'iodure. Si l'on admet de plus qu'au-dessus de la température de transition, le tétraèdre NH_4^+ du NH_4Cl subit une oscillation de torsion d'une amplitude telle que l'assymétrie disparaisse, on comprend que pour ce sel "chaud" la raie Raman et la piézoélectricité ne subsistent plus puisque sa structure devient alors analogue à celles du bromure et de l'iodure.

Par ailleurs, l'étude du coefficient de dilatation du chlorure et du bromure d'ammonium a été faite par différents auteurs. SIMON et BERGMANN (22) par dilatométrie, WEIGLE et SAINI (30) par emploi des rayons X ont montré qu'à leur température de transition le chlorure se dilate tandis que le bromure se contracte. Ces phénomènes inverses sont alors interprétés par MENZIES et MILLS en considérant les répulsions entre atomes d'hydrogène dans les deux types de réseau que nous venons de décrire. Dans le chlorure "froid" les atomes d'H de deux tétraèdres voisins sont plus éloignés les uns des autres que dans le bromure "froid", leur répulsion est donc plus faible dans le chlorure que dans le bromure. Les forces de répulsion tendant à distendre le réseau sont donc plus grandes dans le bromure que dans le chlorure en-dessous de leur point de transition. S'il se produit, à la température de transition, une oscillation de torsion, ce mouvement diminuera les forces de répulsion s'exerçant entre les tétraèdres NH_4 du bromure et augmentera au contraire celles du chlorure ; on comprendra donc que ce mouvement de rotation puisse alors provoquer une contraction du réseau dans le cas du bromure et une dilatation dans le cas du chlorure.

Il importe d'ajouter que les interprétations de MENZIES et MILLS basées sur la théorie de PAULING ne sont pas incompatibles avec l'existence des structures tétragonales observées par KETELAAR (82)pour le bromure et l'iodure d'ammonium aux basses températures ainsi qu'avec l'apparition de la biréfringence (HETTICH). Cette structure tétragonale diffère en effet de la structure cubique centrée simplement par une légère distorsion du réseau dont l'assymétrie est trop faible pour faire apparaître une fréquence Raman de réseau avec les temps de pose utilisés.

Parmi les travaux susceptibles d'appuyer encore l'hypothèse de la rotation des ions NH_4^+ au-dessus du point de transition, il convient de signaler l'étude des spectres infrarouges de divers sels d'ammonium effectuée par POHLMAN (83), puis celle

de BECK (84) qui mettent en évidence la structure fine de rotation conformément aux prévisions. La mesure du facteur de dépolarisation des raies Raman permet également à COUTURE et MATHIEU (85) de conclure à la rotation autour d'un axe ternaire.

Enfin, c'est encore en se basant sur l'hypothèse de la rotation du groupe NH_4 à la température ordinaire et en lui appliquant la théorie de DEBYE relative à la diffraction des rayons X par les molécules gazeuses, que LASCHKAREW et USYSKIN(86) calculent la position des protons dans le réseau de NH_4Cl dans leur étude de diffraction électronique.

Dans les toutes dernières années cependant, les études de structure qui se multiplient sur les halogénures d'ammonium apportent de nouvelles données beaucoup moins compatibles avec les interprétations antérieures.

Déjà FRENKEL (87) avait proposé en I935 de considérer ces transformations des sels d'ammonium comme des transitions ordre-désordre et NAGAMIYA (88) en faisait la théorie mathématique. FRENKEL rejette l'hypothèse de la rotation libre et admet que les tétraèdres NH_4 exécutent des oscillations de rotation aussi bien en-dessous qu'au-dessus de la température de transition. En dessous du point de transition il existe un ordre dans les orientations des axes autour desquels s'effectuent les oscillations ; à la température de transition, cet ordre est détruit de sorte qu'au-dessus, les orientations sont distribuées irrégulièrement dans le réseau.

Reprenant l'étude des spectres infra-rouges des halogénures, WAGNER et HORNIG (89) d'une part, BOVEY et SUTHERLAND (90), puis BOVEY (9I et 92) d'autre part, ne retrouvent plus aucune structure fine de rotation, ni aucun changement brusque dans les spectres à la température de transition.

Par ailleurs, LAWSON (93)étudiant les variations du module d'élasticité et du coefficient de dilatation du chlorure d'ammonium à son point de transition, était amené, lui aussi, à rejeter l'hypothèse de la rotation libre car la théorie ordre-désordre de FRENKEL lui permettait d'interpréter plus correctement les variations de Cv qu'il observait au point de transition.

Enfin, tout récemment, grâce à la diffraction des neutrons, il a été possible de localiser les positions des atomes d'hydrogène et leurs vibrations dans le chlorure et le bromure d'ammonium à la température ordinaire et à -I80º C. Ces expériences furent faites sur les chlorure et bromure de deuteroammonium dont les propriétés physiques sont très voisines de celles des halogénures d'ammonium correspondants.

.../...

GOLDSCHMIDT et HURST (94) ont alors constaté que la structure de ND_4Cl possède la symétrie tétraédrique complète T_d^I aussi bien à -180º C qu'à 23º C ; aucune rotation libre, aucun désordre ne sont mis en évidence. Dans le chlorure "froid", la distance N - D est égale à I,03 ± 0,02 Å avec distribution sphérique de chaque deuton. A la température ordinaire la distribution du deuton s'écarte de la diagonale du cube soit par suite d'une oscillation angulaire du tétraèdre autour du centre azote, soit par suite d'un mouvement des deutons autour des diagonales ; dans le premier cas chaque deuton est distribué sur une calotte sphérique de rayon I,03 Å et la distance apparente N - D le long de la diagonale du cube serait 0,97 Å ; dans le deuxième cas, le centre du deuton décrit approximativement un cercle dont le plan coupe la diagonale du cube à 0,97 Å de l'azote. Ces auteurs n'attribuent plus la disparition de la piézoélectricité et celle de la raie Raman de basse fréquence à -30ºC à l'apparition d'une structure désordonnée ou possédant un centre de symétrie, mais estiment que les oscillations angulaires du tétraèdre ammonium peuvent modifier suffisamment la distribution des charges dans le réseau pour rendre inobservable l'effet piézoélectrique et affaiblir la raie Raman. Nous noterons d'ailleurs que cette raie ne disparait pas totalement au point de transition comme l'avaient admis MENZIES et MILLS, mais KRISHNAN (95) la retrouve, très affaiblie, dans le spectre à la température ordinaire. Finalement, GOLDSCHMIDT et HURST interprètent les anomalies de dilatation et de chaleur spécifique observées pour NH_4Cl au point de transition par l'apparition brusque des oscillations angulaires du tétraèdre NH_4.

La structure de ND_4Br à -195º C et à la température ordinaire fut étudiée également par diffraction de neutrons et dans une courte publication préliminaire (96) LEVY et PETERSON retrouvent pour ce sel à basse température une symétrie tétraèdrique complète T_d^I mais, par contre, à la température ordinaire, ils admettent un désordre d'orientation des ions ammonium qui conduit à attribuer au cristal une symétrie octaédrique O_h en accord avec la théorie ordre-désordre de FRENKEL pour l'interprétation de la transition à -58º C du cristal.

Cette rapide revue des travaux sur les transitions des sels d'ammonium montre bien qu'à l'heure actuelle il n'est pas encore possible de proposer un mécanisme irréfutable de ces transformations. Le phénomène révélé depuis longtemps par les mesures thermiques et dilatométriques ne saurait en lui-même être contesté pour les halogénures et le sulfate d'ammonium en particulier. Que ces anomalies apparaissant aux températures de transition correspondent à un passage d'une vibration de l'ion NH_4^+ à une rotation libre, ou à une oscillation de torsion, ou à

.../...

une transition ordre-désordre, tous ces schémas se ramènent finalement à la possibilité de rupture de certaines contraintes sous l'effet de l'agitation thermique des particules du réseau. Si l'on retient de la théorie de PAULING que les forces orientant l'ion NH_4^+ dans le réseau déterminent la température de transition, sans préciser pour l'instant la nature du mouvement des tétraèdres, lorsque ces forces se trouvent en partie vaincues par l'agitation thermique, on conçoit que l'on puisse qualitativement comparer ces forces dans différents réseaux en comparant les températures de transition correspondantes ; c'est effectivement ce que faisait PAULING en faisant remarquer que, dans la série des halogénures d'ammonium, plus le rayon ionique de l'anion était faible, donc que les distances entre protons et ions halogénure diminuaient, plus les forces interioniques étaient grandes et par conséquent, la température de transition élevée.

REMARQUE : Dans la comparaison des forces auxquelles l'ion tétraédrique NH_4^+ est soumis, il importe évidemment de ne faire intervenir le rayon des anions que pour des réseaux cristallins de même structure. C'est effectivement possible pour les halogénures NH_4Cl, NH_4Br et NH_4I, mais ceci n'est plus valable pour les sels tels que le phosphate monoammonique ou le bichromate d'ammonium dont les températures de transition bien plus élevées (respectivement I9,2º et -2º C) (97 et 98) que celles des halogénures indiquent simplement que, malgré la grosseur "globale" de l'anion, les forces agissant sur NH_4^+ sont dans ces sels bien plus grandes que dans les halogénures. Nous avons constaté nous-même (Chap. III) que le vanadate, le tungstate et le molybdate d'ammonium ne manifestaient aucune anomalie entre -95 et +95º C ce qui tend à prouver que l'ion NH_4 se trouve dans ces réseaux, soumis à des forces beaucoup plus puissantes encore.

C'est essentiellement en nous basant sur cette notion de forces interioniques que nous essayerons d'interpréter qualitativement les phénomènes que nous avons observés dans l'étude des solutions solides.

C. - INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES DANS LES SOLUTIONS SOLIDES ET LES SELS DOUBLES.

Au cours de la Réunion d'octobre I938 de la "Bunsen Gesellschaft", EUCKEN (33) avait soumis une étude critique relativement détaillée sur "la rotation des molécules et des groupes d'ions dans les cristaux" dans laquelle il déplore que peu de travaux aient été effectués à ce point de vue sur les cristaux mixtes car il estime qu'il y a là un domaine fécond à explorer.

.../...

Faisant alors état des quelques recherches publiées à cette époque et dont nous avons rappelé les principaux résultats aux chapitres IV et V, il remarque que ces cristaux mixtes peuvent se comporter très différemment d'un cas à l'autre. Il insiste très peu sur l'interprétation de ces phénomènes ; tout au plus à propos des cristaux mixtes NH_4Cl - NH_4Br il pense que les observations de CRENSHAW et RITTER (I8) s'expliqueraient, d'après les idées de MENZIES et MILLS (80) sur la structure des sels purs, en admettant que "pour une composition appropriée de la solution solide, les positions parallèles et antiparallèles des arêtes de tétraèdres NH_4 voisins sont aussi fréquentes les unes que les autres de sorte qu'il est indifférent, pour le comportement de tout le cristal, que les radicaux tournent ou non, c'est-à-dire qu'il ne se produit aucune modification de volume, donc aucune discontinuité spéciale des propriétés". Ne disposant que du résultat de CRENSHAW et RITTER sur une seule solution solide, EUCKEN ne pouvait évidemment s'avancer beaucoup dans ce domaine. Nous verrons dans le paragraphe suivant que MANDLEBERG et STAVELEY (3I) ayant exploré ce système beaucoup plus minutieusement, ont pu donner des interprétations bien plus précises de leurs observations.

Enfin, dans l'étude d'EUCKEN, il n'est fait aucune allusion aux cristaux de sels doubles.

1) Cas des solutions solides NH_4Cl - NH_4Br.

Nous avons exposé en détail au chapitre IV les résultats de notre étude de ce système par analyse thermique différentielle et nous avons, à ce propos, mentionné que MANDLEBERG et STAVELEY (3I) avaient examiné, en même temps que nous, le même système par dilatométrie. Dans l'ensemble, leurs résultats concordent avec les nôtres aux écarts de température près qui sont bien compréhensibles si on considère que les deux méthodes d'investigation sont différentes et que l'étalement des transformations ne permet pas de déterminer une température moyenne de transition avec beaucoup de précision. Il est donc prudent pour l'instant de ne retenir que l'allure des courbes obtenues dans ces deux recherches parallèles. Rappelons que nos propres courbes, représentant l'évolution du point moyen de transition en fonction de la composition des solutions solides, accusent un maximum voisin de 0º C pour une solution solide contenant des pourcentages pondéraux sensiblement égaux de chacun des deux sels, et que, d'autre part, les solutions riches en chlorure présentent deux transitions dont la plus nette passe par un minimum vers -36º C.

Pour MANDLEBERG et STAVELEY qui s'inspirent des idées de MENZIES et MILLS, ces transitions doivent être considérées

comme des phénomènes coopératifs prenant naissance lors du passage graduel d'un mouvement d'oscillation pure à un mouvement de quasi-rotation. Mettant l'accent sur la relation entre les forces d'orientation du tétraèdre NH_4 et la température de transition, ces auteurs estiment que chaque ion NH_4 se trouve, dans un cristal mixte, soumis à un champ de forces moins symétrique que dans l'un ou l'autre des sels purs. Si dans du bromure pur on remplace quelques anions Br^- par des anions Cl^-, les forces d'orientation de chacun des cations sont accrues dans quelques directions et affaiblies dans d'autres, et ceci se traduit jusqu'à 50 molécules % de chlorure, par une réduction croissante de la liberté de torsion des cations, puisque la température de transition croît jusqu'à ce que cette composition soit atteinte; au-delà, la diminution du nombre des ions Br^- n'est plus contrebalancée par l'accroissement des forces d'interaction N-H...Br et la température de transition s'abaisse. Tant que chaque cation a au moins deux ions Br^- parmi ses huit anions les plus proches, son orientation dans le cube élémentaire sera déterminée par ses interactions avec les ions bromure.

Par conséquent, pour les cristaux mixtes contenant plus de 25 % moles NH_4Br, les orientations des tétraèdres voisins sont semblables à celles du NH_4Br pur et la transition doit être aussi de même nature : effectivement elle se produit aussi avec contraction.

Par contre, pour de faibles quantités de bromure, ce sont les liaisons caractéristiques du chlorure qui prédominent et la diminution de la température de transition provient probablement du léger accroissement de dimension du réseau que produit l'introduction des ions Br^-. Ce serait enfin dans la région située entre 5 et I2 % moles NH_4Br que se produirait l'altération fondamentale du type de liaison entre les ions NH_4 et les ions halogénure se traduisant par la décroissance rapide de la transition inférieure et l'apparition de la transition supérieure. Considérant en outre un cristal mixte à I2,5 % moles NH_4Br, ces auteurs admettent que la transition inférieure correspond à l'acquisition par les ions NH_4 d'une liberté quasi-rotationnelle autour d'un axe seulement, tandis que la transition supérieure résulterait de l'extension de ce mouvement quasi-rotationnel à tous les axes lorsque la température est devenue suffisamment élevée pour vaincre les fortes interactions N-H...Br.

En nous limitant aux interprétations les plus convaincantes de MANDLEBERG et STAVELEY et sans insister sur les relations qu'ils établissent entre les mouvements possibles des ions et le signe des variations de volume observées nous voyons que ces auteurs fournissent déjà une explication qualitative plausible de leurs résultats en prenant pour point de départ le travail de MENZIES et MILLS.

Sans avoir nous même la prétention de substituer à de telles interprétations une théorie foncièrement différente, nous pensons que les études récentes dont nous avons fait état au début de ce chapitre (§ B) ainsi que nos propres résultats, nous autorisent à leur apporter quelques retouches. Les transitions observées pour ces solutions solides correspondent, comme pour les sels purs, vraisemblablement au passage d'un état de contrainte à un état de plus grande liberté de mouvement du cation NH_4 que les travaux récents (89 à 94 et 96) ne permettraient plus d'appeler une rotation libre ou une quasi-rotation. Il est encore vraisemblable que cette libération du mouvement de NH_4 se fasse en deux stades, correspondant chacun à une oscillation distincte, lorsque la solution solide manifeste deux transitions successives. Ce qui nous paraît cependant fondamental, c'est que la température de transition doit dépendre essentiellement des forces interioniques orientant le tétraèdre NH_4 dans le réseau comme l'avait fait remarquer PAULING. C'est donc dans le calcul de ces forces qu'il faut rechercher la solution du problème consistant à prévoir l'évolution des températures de transformation aussi bien dans les solutions solides que dans les sels doubles. Nous sommes persuadé que ce calcul pourra être effectué un jour lorsqu'on pourra disposer, grâce aux études de diffraction électronique et de neutrons, de toutes distances interioniques dans les solutions solides. En attendant, nous ne pouvons guère qu'apporter quelques suggestions qualitatives pour essayer d'expliquer l'allure de ces courbes expérimentales.

Le phénomène global se traduit par une augmentation de la température de transition qui passe par un maximum voisin de 0º ; il est donc vraisemblable qu'en raison de la différence de diamètre entre les ions Br^- et Cl^-, la substitution progressive de l'un à l'autre, crée, soit au départ du bromure, soit au départ du chlorure, une dissymétrie des forces agissant sur le tétraèdre NH_4^+, ce qui rendrait plus difficile son accession à une liberté de mouvement supplémentaire et, par conséquent, élèverait la température de transition.

Ceci pourrait demeurer valable même pour la région où la transition est dédoublée et où la transformation à basse température correspond à un mouvement autour d'un axe et la transformation à haute température correspond à un mouvement autour de tous les axes comme le pensent MANDLEBERG et STAVELEY.

.../...

Cependant, si nous nous référons à nos déterminations qui ne confirment pas les transitions observées à -49º et -69ºC par ces auteurs, nous ne remarquons qu'une branche de courbe descendante pour les solutions très riches en chlorure (de 0 à 8,5 moles%) qui aboutit à un minimum à -36º C. Comme MANDLEBERG et STAVELEY remarquent dans leurs expériences dilatométriques que cette transition s'accompagne, comme dans le chlorure pur, d'une augmentation de volume, on peut penser qu'il s'agit là d'un réseau analogue à celui du chlorure dans lequel les protons sont au voisinage des ions Cl^- et que le tétraèdre NH_4^+ y est soumis à des forces de moins en moins grandes au fur et à mesure que le réseau se dilate par suite de la substitution des ions Br^- aux ions Cl^-. Cependant, dans cette région des solutions solides très riches en chlorure, nous observons déjà nettement une transition supérieure que MANDLEBERG et STAVELEY ne signalent pas ; il faudrait donc admettre que la substitution de quelques ions Br^- aux ions Cl^- dans le réseau du NH_4Cl facilite, par dilatation de la maille, l'acquisition d'un mouvement du tétraèdre NH_4^+ autour d'un axe (transition inférieure), mais que la dissymétrie du champ de force créée par cette substitution, rend plus difficile le mouvement de ce même tétraèdre autour d'un plus grand nombre d'axes (transition supérieure).

2) Cas des solutions solides NH_4I - K I .

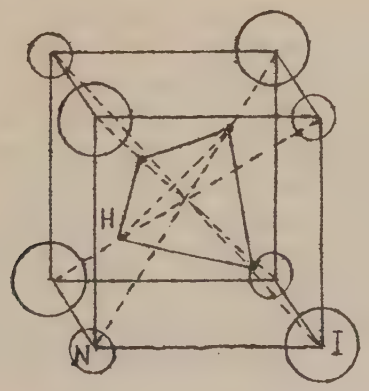
Puisque seul NH_4I présente une transformation d'ordre supérieur, nous sommes en présence d'un système analogue aux cristaux mixtes méthane-argon et méthane-krypton.

Cependant, nos résultats (Chapitre V) ne sont pas strictement comparables à ceux de PERLICK (49) et à ceux de EUCKEN et VEITH (50), puisque ces auteurs constataient simplement que le gaz rare dissout dans le méthane (à l'état solide) abaissait le point de transformation de ce dernier et, pour I5 % environ de gaz rare, la transformation n'était plus observable. Nous constatons en effet que dans le système NH_4I - K I, la transformation de l'iodure d'ammonium à

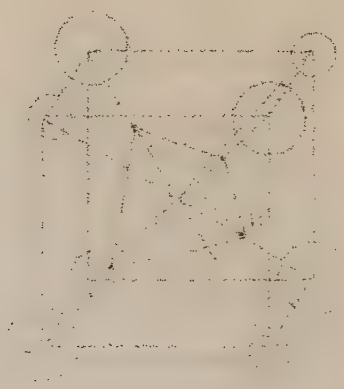
.../...

-42º C persiste à la même température quand on fait croître la teneur en potassium ; elle s'atténue progressivement pour ne disparaître qu'aux environs de 60 % K I. De plus, il y a ici encore dédoublement de la transformation, mettant en évidence à -60º C un nouveau point de transformation, plus marqué que l'autre. Nos déterminations de l'arête de la maille cristalline des solutions solides concordent avec celles d'HAVIGHURST, MACK et BLAKE (36) et le système suit bien la loi d'additivité de VEGARD à la température ordinaire, mais nous ne pouvons pas affirmer que cette règle continue à être vérifiée aux températures de -40º C où le réseau change de structure et devient cubique centré tout au moins pour les solutions solides riches en iodure d'ammonium. Pour les cristaux mixtes contenant plus de 5 % de K I n'ayant pas retrouvé la transformation polymorphique par analyse thermique différentielle, nous sommes en droit de supposer que la structure cubique face-centrée se conserve à basse température, imposée en quelque sorte par la maille de K I. S'il en est ainsi, il est curieux de constater que la température de transition à -42º C de l'iodure d'ammonium n'est pas affectée sensiblement par la substitution d'ions K^+ aux ions NH_4^+ et que les forces agissant sur l'ion NH_4^+ restent à peu près constantes, que le réseau se modifie ou non !

Nous ne voyons pour l'instant qu'une explication plausible de ce résultat surprenant. Si l'on admet la représentation de VEGARD (40) pour le réseau type face-centrée de NH_4I (Fig. ci-dessous), on voit que les atomes d'azote ayant quitté



.../...



le centre du tétraèdre ammonium, occupent 4 sommets du cube, les quatre autres étant réservés aux ions iodure beaucoup plus gros. Les protons, toujours situés sur les diagonales du cube sont au voisinage immédiat des ions I^- et, par conséquent, le tétraèdre formé par les 4 protons est essentiellement soumis aux forces d'orientation s'exerçant entre H^+ et I^-. Le mouvement de ce tétraèdre, de quelque nature qu'il soit, ne serait donc pas influencé par la position des atomes d'azote et il ne le serait évidemment pas non plus par la substitution progressive des ions K^+ aux ions NH_4^+ dans le réseau puisque dans les cubes contenant NH_4 les protons demeurent au voisinage d'ions iodure.

L'hypothèse que nous avançons ici pour interpréter nos observations peut paraître simpliste ; il suffirait cependant pour savoir ce qu'elle vaut, de pouvoir comparer les distances $H^+ - I^-$ dans NH_4I et les solutions solides $NH_4I - KI$ et de voir si elles demeurent sensiblement égales. Il nous apparaît donc souhaitable que les études de diffraction de neutrons sur de tels réseaux, telles que celles qui ont été faites récemment sur ND_4Cl et ND_4Br, puissent être étendues à l'iodure et aux cristaux mixtes, afin de permettre d'effectuer ces calculs.

3) Cas des solutions solides $(NH_4)_2SO_4 - NH_4NO_3$.

Comme nous l'avons exposé au chapitre VI, les solutions solides de ces deux sels dont le domaine de miscibilité se limite aux fortes teneurs en nitrate, effectuent leur transition exactement à la même température que le sulfate pur. Nous n'avons cette fois, dans le domaine de température exploré, pu mettre en évidence aucun dédoublement de la transformation. Bien que l'on ne dispose que de peu de travaux expérimentaux permettant d'avoir une idée sur le mécanisme de la transition dans le sulfate, il est vraisemblable qu'il s'agit encore ici d'une libération d'un mouvement de l'ion ammonium et le fait que cette transition s'effectue dans les cristaux mixtes à la même température que dans le sel pur nous conduit à penser que les liaisons existant entre NH_4 et SO_4 sont du même ordre de grandeur pour les deux sortes de cristaux. Ceci nous paraît une indication précieuse pour la construction du réseau cristallin de ces solutions solides le jour où l'on disposera d'une étude aux rayons X complète de tels systèmes.

4) Cas des sels doubles.

Un sel double anhydre est une combinaison binaire définie, un sel double hydraté une combinaison ternaire définie,

.../...

dans lesquelles les sels qui ont servi à les obtenir ont généralement perdu leur individualité cristallographique au profit d'une structure nouvelle propre au sel double. Puisque les transitions du second ordre des sels d'ammonium sont en étroite relation avec leurs structures cristallines, il était tout naturel d'examiner quelques sels doubles contenant l'ion NH_4^+. En fait, notre étude dans ce domaine se limite à un coup de sonde dont les résultats assez sommaires ont été donnés au chapitre VII. Il se trouve cependant que cette brève investigation nous a mis d'emblée en présence de deux cas très nets et très différents. Pour les cristaux $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, 4 H_2O, ainsi que pour le sel anhydre correspondant, la transition du sulfate d'ammonium à -50º C se retrouve inchangée ; par contre, dans les cristaux du sel double 2 NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ aucune transition n'apparaît.

Ces faits précis peuvent évidemment se comprendre si l'on admet que les forces orientant le tétraèdre NH_4^+ dans le premier cas demeurent inchangées tandis que dans le second cas ces forces doivent être nettement plus grandes pour interdire la libération d'un mouvement de NH_4^+ entre -90º et 20º C, à moins que l'on suppose que ce mouvement se soit produit en-dessous de -90º C, donc que ces forces aient été considérablement affaiblies (ce qui est plus douteux). Quoiqu'il en soit, nous pensons que l'étude des transitions d'un sel double formé à partir de sels qui en présentent, permettra d'acquérir un renseignement utile sur la structure de ce dernier. Ainsi dans les cas étudiés par nous, il est parfaitement logique de construire la maille cristalline du sulfate double d'ammonium et de sodium en conservant dans celle-ci les liaisons qui existent dans le sulfate d'ammonium, alors qu'il ne serait guère plausible de les faire figurer dans l'autre sel double sulfate-nitrate d'ammonium puisque tout l'ammonium y est lié plus solidement.

Il en est évidemment de même pour l'alun d'ammonium étudié par SHOMATE (56) qui, nous l'avons rappelé antérieurement, ne présente plus la transformation du sulfate ; ceci n'est pas surprenant puisque dans le réseau cubique de l'alun, l'ammonium n'est certainement pas soumis aux mêmes forces que dans le réseau orthorhombique du sulfate d'ammonium.

.../...

CONCLUSIONS GENERALES.

Alors que les transformations d'ordre supérieur ont déjà été étudiées pour de nombreuses substances pures cristallisées, la bibliographie ne fournit jusqu'à présent que très peu de don nées concernant à ce point de vue les solutions solides et les sels doubles. Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre, sur ces solides mixtes homogènes, une étude expérimentale de ces transitions dans le but d'accumuler un certain nombre d'observations et de résultats qui permettront un jour, nous l'espérons, de préciser la nature et le mécanisme de ces phénomènes, dont la théorie n'est pas encore définitivement assise.

Nous avons consacré le premier chapitre de ce travail à l'exposé des idées d'EHRENFEST sur les transformations du corps, pur ce qui nous a permis ainsi de définir les caractéristiques essentielles liées à une transformation d'ordre donné, les méthodes d'investigation qui lui sont applicables et de préciser l'intérêt particulier présenté, dans ce domaine, par les sels d'ammonium.

Les chapitres II et III dans lesquels nous avons donné toutes les précisions nécessaires concernant les techniques mises en oeuvre (dilatométrie et le plus souvent analyse thermique différentielle) et l'appareillage utilisé, donnent une idée de notre méthode de travail. L'essai de nos dispositifs expérimentaux sur des substances pures à propriétés bien connues et particulièrement nettes, nous autorise à conclure au bon fonctionnement de l'ensemble et à l'absence de transformation d'ordre supérieur, dans le domaine de température -95º C à +95ºC, pour un certain nombre de sels d'ammonium à gros anions encore peu étudiés (vanadate, tungstate, molybdate). Il ne nous a pas été possible non plus de retrouver la transformation, à basse température, que, suivant certains auteurs, le NH_4NO_3 présenterait à -60º4 C.

C'est au chapitre IV que commence l'exposé de nos résultats sur les systèmes mixtes. Dans ce dernier nous avons étudié par analyse thermique différentielle, le comportement de I8 solutions solides formées de deux sels de base présentant

.../...

chacun un point de transition et complètement miscibles à l'état solide : NH_4Cl et NH_4Br. Nous avons pu montrer ainsi que ces différentes compositions de cristaux mixtes présentent toutes, au moins un point de transition qui se place en fonction de la composition sur une courbe d'allure parabolique présentant un maximum pour une teneur pondérale en NH_4Br voisine de 50%. Il semble de plus y avoir dédoublement de la transformation pour les cristaux riches en chlorure, la température de transition passant dans cette zône par un minimum correspondant à une composition pondérale en NH_4Br voisine de I5 %.

Une étude aux rayons X, destinée initialement à vérifier l'homogénéité des cristaux mixtes, nous a permis par ailleurs, de suivre la variation de la maille élémentaire de ces solutions solides avec la composition et nous avons constaté que pour ce système, la règle d'additivité de VEGARD était bien vérifiée. Précisons enfin que le recuit, même prolongé, ne semble pas apporter de changements notables dans le comportement des cristaux mixtes examinés.

Nous avons envisagé ensuite, dans les chapitres V et VI, le cas de solutions solides préparées à partir d'un seul constituant présentant une transition d'ordre supérieur. L'un des systèmes comporte deux sels à anion commun : NH_4I et K I ; l'autre, deux sels à cation commun : $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4NO_3.

Pour le premier d'entre eux, qui suit la loi de VEGARD, comme nous l'a montré notre étude aux rayons X, on constate que la transformation que nous observons aux environs de -43ºC pour NH_4I se retrouve sensiblement à cette même température pour les différentes compositions de cristaux mixtes, mais s'atténue progressivement pour disparaître aux fortes teneurs en K I. On décèle de plus une anomalie très nette aux environs de -60ºC qui n'est pas observée dans le cas du sel pur ce qui permet de parler, pour les cristaux mixtes, d'un dédoublement de la transformation d'ordre supérieur. Quant à la transformation du Ier ordre de NH_4I elle n'apparaît que pour les solutions très riches en ammonium et cesse brusquement de se manifester lorsqu'on dépasse des teneurs en potassium supérieures à 5 %.

.../...

L'étude du second système, dans le domaine de miscibilité, nous a montré, par contre, que seule la transformation du sulfate se retrouve, atténuée dans les cristaux mixtes, mais à la même température que pour le sel pur.

En ce qui concerne les sels doubles, les résultats du chapitre VII nous apprennent que l'on peut observer deux comportements différents pour ces combinaisons. C'est ainsi que pour le sel $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 4 H_2O ou son produit de déshydratation, il est possible de mettre en évidence une transformation dans le même domaine de température que pour le sulfate d'ammonium pur, résultat qui n'est plus observable dans le cas du sel à cation commun $(NH_4)_2SO_4$, 2 NH_4NO_3, où la transformation du sulfate pur a complètement disparu.

Cette étude sur l'évolution des transformations d'ordre supérieur dans les solutions solides et les sels doubles, se termine enfin par un huitième et dernier chapitre dans lequel, après avoir résumé très succintement les différentes théories qui s'affrontent pour interpréter ces phénomènes et spécialement ceux qui se produisent dans les sels d'ammonium, nous nous sommes efforcé de montrer dans quelle mesure les nouvelles données expérimentales que nous apportons peuvent fournir aux théoriciens de ces phénomènes des indications utiles pour leur interprétation.

.../...

BIBLIOGRAPHIE.

(1) EHRENFEST, Proc. Amst. 36, I53, (I933).
(2) MAYER & STREETER, J. Chem. Phys. 7, I0I9, (I939).
(3) JAFFRAY, Ann. de Phys. (I2) 3, I-I35,(I948)
(4) LE CHATELIER, Bull. Soc. Fr. Minér. I0, 204, (I887).
(5) LE CHATELIER, Z. Phys. Chem. I, 396, (I887).
(6) KRACEK, J. Am. Chem. Soc. 53,2609,(I93I).
(7) KRACEK, J. Phys. Chem. 33, I28I, (I929).
(8) PARTRIDGE, HICKS et SMITH, J. Am. Chem. Soc. 63, 454,(I94I).
(9) TAYLOR et KLUG, J. Chem. Phys. 4, 60I, (I936).
(I0) KLUG et JOHNSON, J. Am. Chem. Soc. 59, 206I,(I937).
(II) SYKES, Proc. Roy. Soc. A I48, 422,(I935).
(I2) VOLD, Analyt. Chem. 2I, 683, (I949).
(I3) JAFFRAY, Journal des Recherches du C.N.R.S. Nº 3, I53, (I947).
(I4) HASSEL et HVEDING, Ark. Math. Natur. B.45, 2, (I94I).
(I5) SCOTT, Temperature its measurement and control in Science and Industry. American Institute of Physics Reinhold I94I, p. 206-I8.
(I6) BEHN, Proc. Roy. Soc. 80, 44, (I908).
(I7) LAMBERGER et PÂRIS, Bull. Soc. Chim. [5] I8, 984, (I95I).
(I8) CRENSHAW et RITTER; Z. Phys. Chem. B.I6, I43, (I932).
(I9) JAFFRAY, C.R. 224, I346, (I947).
(20) MEERMAN, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 60, 363, (I94I).
(2I) TODD et COUGHLIN, J. Am. Chem. Soc. 7I, 3I7, (I949)
(22) SIMON et BERGMANN, Z. Phys. Chem. B.8, 255, (I930).
(23) ADENSTEDT, Ann. der Phys. 26, 69, (I936).
(24) SMITS, MÜLLER & KROGER, Z. phys. Chem. B.38, I77, (I938).
(25) SMITS & Mc GILLAVRY, Z. phys. Chem. A.I66, 97,(I933).
(26) SIMON, SIMSON & RUHEMAN, Z. phys. Chem. I29, 339, (I927).
(27) EXTERMANN & WEIGLE, Helv. Phys. Acta, I5, 455, (I942).
(28) SIMON, Ann. Physik (4) 68, 24I, (I922).
(29) SMITS, KETELAAR & MÜLLER, Z. phys. Chem. A.I75, 359,(I936).
(30) WEIGLE et SAINI, Helv. Phys. Acta, 9, 5I5, (I936).
(3I) STAVELEY & MANDLEBERG, J. Chem. Soc. 2736, (I950).
(32) COCHET-MUCHY et PÂRIS, C.R. 232, I930, (I95I).
(33) EUCKEN, Z. Elektrochemie, 45, I26, (I939).
(34) BARTHOLOME, DRIKOS et EUCKEN, Z. phys. Chem. B.39, 37I, (I938).
(35) BRESSON et JAFFRAY, C.R. 232, I743, (I95I).

.../...

(36) HAVIGHURST, MACK & BLAKE, J. Am. Chem. Soc. 47, 29,(I925).
(37) FOCK, Z. Kryst. 28, 337, (I897).
(38) FLATT, WILHELM & BURKHARDT, Helv. Chim. Actá, 27, I600,(I944)
(39) E. MÜLLER, Elektrometrische Massanalyse Steinkopff (I932).
(40) VEGARD, Z. Physik 5, I7, (I92I).
(4I) OWEN et PICKUP, Z. Krist. 88, II6, (I934).
(42) HOVI, Ann. Acad. Sc. Fennicae ser.A I, 55, 7, (I948).
(43) HOVI, Suomen Kemistilehti B.23, I, (I950).
(44) SCHEFFER, Proc. Akad. Amsterdam I8, 446, I498, (I9I6).
(45) BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. 52, 89,(I9I6).
(46) GUILLIEN, C.R. 208, I56I (I939).
(47) SMITS et TOLLENAAR, Z. phys. Chem. B.52, 222,(I942).
(48) SMITS et MÜLLER, Z. phys. Chem. B.36; I40 (I937).
(49) PERLICK, Thèse Göttingen (I936).
(50) EUCKEN et VEITH, Z. phys. Chem. B.34, 275, (I936) B.38, 393, (I938).
(5I) PERMAN et HOWELLS, J. Chem. Soc. I23, 2I28, (I923).
(52) JANECKE, EISSNER & BRILL, Z. anorg. Chem. I60, I7I, (I927).
(53) NITTA et SUENAGA, Bull. Chem. Soc. Japan I3, 36 (I938).
(54) ZIEGLER et MESSER, J. Am. Chem. Soc. 63, 2694,(I94I)
(55) EWALD, Ann. Phys. 44, I2I3, (I9I4).
(56) SHOMATE, J. Am. Chem. Soc. 67,I096,(I945).
(57) GUILLIEN, C.R. 208, 980, (I939).
(58) LAMBERGER, Thèse Université, LYON (I949).
(59) GMELINS HANDBUCH der Anorganischen Chemie VIII, 23, p. 478.
(60) MATIGNON et MEYER, C.R. I66, 686, (I9I8).
(6I) GMELINS HANDBUCH der Anorganischen Chemie VIII, 23, p. 283.
(62) THOMAS et HALLIMOND, Trans. Faraday Soc. XX, 56,(I924)
(63) BAUER, Journ. Phys. I0, 345, (I929).
(64) LANDAU, Nat. I38, 840, (I936).
(65) LANDAU, Phys. Z. Sow. II, 26 et 545(I937)
(66) SNOEK, Physica 9, 7I9, (I942).
(67) BRAGG et WILLIAMS, Proc. Roy. Soc. I45 A,699,(I934). I5I A,540,(I935).
(68) BETHE, Proc. Roy. Soc. I50 A,552,(I935).
(69) PEIERLS, Proc. Roy. Soc. I54 A,2I3,(I936).

.../...

(70) KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 6, 70, (I938).
(7I) CHANG, Proc. Roy. Soc. I6I, A, 245, (I937).
(72) EASTHOPE, Proc. Cambridge Phil. Soc. 33, 502, (I937).
(73) FOWLER & GUGGENHEIM, Proc. Roy. Soc. I74 A, I89, (I940)
(74) YVON, Cah; Phys. nº 28, 1, (I945).
(75) LENNARD-JONES et DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. I69 A, 3I7, (I939) I70 A, 464, (I939) I74 A, I02, (I940).
(76) PAULING, Phys. Rev. 36, 430, (I930).
(77) FOWLER, Proc. Roy. Soc. I49, I, (I935).
(78) FOWLER, Proc. Roy. Soc. I5I, I, (I935).
(79) BAUER, Cah. Phys. 20-2I, 54, (I944).
(80) MINZIES & MILLS, Proc. Roy. Soc. A.I48, 407, (I935)
(8I) HETTICH, Z. phys. Chem. A. I68, 353, (I934).
(82) KETELAAR, Nature I34, 250, (I934).
(83) POHLMAN, Z. Phys. 79, 394, (I932).
(84) BECK, J. Chem. Phys. I2-7I, (I944).
(85) COUTURE et MATHIEU, Proc. Indian. Acad. Sci. A.28, 40I, (I948).
(86) LASCHKAREW & USYSKIN, Z. Phys. 85, 6I8, (I933).
(87) FRENKEL, Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 23-36, (I935).
(88) NAGAMIYA, Proc. Phys. Math. Soc. Japan 24, I37, (I942); 25, 540, (I943).
(89) WAGNER et HORNIG, J. Chem. Phys. I7, I05, (I949). I8, 296-305, (I950).
(90) BOVEY & SUTHERLAND, J. Chem. Phys. I7, 843, (I949).
(9I) BOVEY, J. Chem. Phys. I8, I684, (I950).
(92) BOVEY, J. Optic. Soc. Amer. 4I, 836, (I95I)
(93) LAWSON, Phys. Rev. 57, 4I7, (I940).
(94) GOLDSCHMIDT & HURST, Phys. Rev. 83, 88, (I95I).
(95) KRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. A.26, 432, (I947); A.27, 32I, (I948).
(96) LEVY et PETERSON, Phys. Rev. 83, I270, (I95I).
(97) JAFFRAY, C.R. 2I8, 798, (I944).
(98) JAFFRAY, C.R. 2I9, I80, (I944).

.../...

TABLE des MATIERES.

Pages.

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I. - GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS DU CORPS PUR 4

A. - CLASSIFICATION DES TRANSFORMATIONS SUIVANT EHRENFEST..... 4

1) Transformations du Ier ordre.... 5
2) Transformations du 2ème ordre... 6

B. - CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES TRANSFORMATIONS OBSERVEES..... 7

1) Transformations du Ier ordre.... 7
2) Transformations du 2ème ordre .. 8
3) Transformations diffuses 8

C. - METHODES D'INVESTIGATION POUR L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS 9

1) Les mesures thermiques 9
2) L'étude des variations de volume en fonction de la température... 9
3) L'étude des variations de volume en fonction de la pression 10
Méthodes complémentaires de recherche 10

D. - INTERET DES SELS D'AMMONIUM DANS L'ETUDE DES TRANSFORMATIONS 11

CHAPITRE II. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE 12

A. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 12

1) Dilatométrie 12
2) Analyse thermique différentielle 13

B. - APPAREILLAGE 14

1) Cryostat et dispositifs de chauffage et de refroidissement 14
2) Appareillage employé pour la dilatométrie..... 19
3) Appareillage employé pour l'analyse thermique différentielle... 20
4) Mesure des températures..... 20

.../...

Pages.

CHAPITRE III. - ESSAIS DE CONTROLE DE L'APPAREILLAGE. ETUDE DE QUELQUES SELS D'AMMONIUM..... 22

A. - EXECUTION DES ESSAIS 22

1) Dilatométrie 22

a/ choix du liquide dilatométrique 22
b/ remplissage du dilatomètre. 23
c/ mise en place du dilatomètre dans le cryostat..... 24
d/ mise en place du barreau de cuivre 24
e/ tracé de la courbe dilatométrique 24

2) Analyse thermique différentielle 25

a/ mise en place du dispositif.. 25
b/ tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle 26

B. - RESULTATS RELATIFS A DES TRANSFORMATIONS NETTES ET BIEN CONNUES.... 26

C. - RESULTATS RELATIFS A DES TRANSFORMATIONS CONTROVERSEES OU PEU ETUDIEES 27

1) Cas du nitrate d'ammonium..... 27
2) Cas de sels d'ammonium peu étudiés..... 28

CHAPITRE IV. - ETUDE DU SYSTEME CHLORURE D'AMMONIUM - BROMURE D'AMMONIUM..... 31

A. - TRANSFORMATIONS DES SELS PURS..... 31

1) Chlorure d'ammonium 31
2) Bromure d'ammonium 32

B. - TRANSFORMATIONS DANS LES CRISTAUX MIXTES 33

C. - OBTENTION ET DOSAGE DES SOLUTIONS SOLIDES NH_4Cl - NH_4Br 34

1) Préparation 34
2) Dosage 34

.../...

Pages.

D. - EXAMEN DES SOLUTIONS SOLIDES AUX RAYONS X..... 36

1) Mode opératoire 37
2) Résultats 38

E. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES SOLUTIONS SOLIDES 40

1) Tracé des courbes 40
2) Interprétation des courbes d'analyse thermique différentielle 40
3) Résultats 50

F. - INFLUENCE DU RECUIT 51

1) Recuits d'homogénéisation 52
2) Recuits prolongés 52

CHAPITRE V. - ETUDE DU SYSTEME IODURE D'AMMONIUM - IODURE DE POTASSIUM 54

A. - TRANSFORMATIONS DE L'IODURE D'AMMONIUM..... 54

B. - OBTENTION ET DOSAGE DES SOLUTIONS SOLIDES NH_4I - K I 55

1) Préparation 55
2) Dosage 56

C. - EXAMEN DES SOLUTIONS SOLIDES AUX RAYONS X..... 57

D. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES SOLUTIONS SOLIDES 58

1) Tracé des courbes 58
2) Résultats 61

CHAPITRE VI.- ETUDE DU SYSTEME $(NH_4)_2SO_4$ - NH_4NO_3..... 62

A. - TRANSFORMATIONS DES SELS PURS 62

B. - OBTENTION, DOSAGE et EXAMEN AUX RAYONS X DES SOLUTIONS SOLIDES 63

1) Préparation 63
2) Dosage 63
3) Examen des solutions solides aux Rayons X..... 64

.../...

Pages.

C. - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE DES SOLUTIONS SOLIDES 64

1) Tracé des courbes 64

2) Résultats 65

CHAPITRE VII. - ETUDE DES SELS DOUBLES 68

A. - GENERALITES SUR LES TRANSFORMATIONS DES SELS DOUBLES 68

B. - ETUDE DU SEL DOUBLE $(NH_4)_2SO_4,Na_2SO_4$ A L'ETAT TETRAHYDRATE ET A L'ETAT ANHYDRE 69

1) Préparation du sel double hydraté et du sel anhydre correspondant.. 69

2) Analyse des sels doubles et examen aux Rayons X..... 70

3) Analyse thermique différentielle des sels doubles..... 70

C. - ETUDE DU SEL DOUBLE $(NH_4)_2SO_4$, $2\ NH_4NO_3$ 72

1) Préparation du sel double..... 72

2) Contrôle de la pureté et de l'homogénéité de la préparation 72

3) Analyse thermique différentielle du sel double..... 73

CHAPITRE VIII. - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 76

A. - ESQUISSE DES THEORIES GENERALES SUR LES TRANSFORMATIONS D'ODRE SUPERIEUR 76

1) Les théories thermodynamiques.. 76

2) Les théories des transitions ordre - désordre 77

3) Les théories des transitions vibration - rotation 78

.../...

Pages.

B. - INTERPRETATION DES TRANSFORMATIONS DANS LES SELS D'AMMONIUM PURS..... 78

C. - INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES DANS LES SOLUTIONS SOLIDES ET LES SELS DOUBLES 83

1) Cas des solutions solides NH_4Cl, NH_4Br 84

2) Cas des solutions solides NH_4I - K I 87

3) Cas des solutions solides $(NH_4)_2SO_4$ - NH_4NO_3 89

4) Cas des sels doubles 89

CONCLUSIONS GENERALES 91

BIBLIOGRAPHIE 94

TABLE DES MATIERES..... 97

--------=:=o=:=-------

D E U X I E M E T H E S E .

-----=:=ooo=:=-----

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

-----=:=ooo=:=-----

INFLUENCE DES IMPURETES REDUCTRICES SUR LA DECOMPOSITION DU NITRATE D'AMMONIUM.

-----=:=ooo=:=-----

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

M.M. M. PRETTRE

R. PARIS

J. COLONGE.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences de LYON,

R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer.

LYON, le 26 MARS 1952.

Pour le Recteur et par délégation,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

Ch. DUGAS.